THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Louis CUIEC
LICENCIE ES SCIENCES
INGENIEUR E.N.S.P.M.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ETHYLENE PAR LE CHLORURE DE PALLADIUM EN MILIEU ETHANOLIQUE

Soutenue le 22 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE — *Président*
F. COUSSEMANT, *M. HELLIN* — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549225_0014

THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Louis CUIEC

LICENCIE ES SCIENCES
INGENIEUR E.N.S.P.M.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ETHYLENE PAR LE CHLORURE DE PALLADIUM EN MILIEU ETHANOLIQUE

Soutenue le 22 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE — *Président*
F. COUSSEMANT, *M. HELLIN* — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué à l'Institut Français du Pétrole, dans les laboratoires de la Division Recherches Chimiques de Base.

J'exprime à Monsieur le Professeur P. LAFFITTE, toute ma gratitude pour avoir accepté de le cautionner auprès de l'Université.

Que Monsieur le Professeur F. COUSSEMANT, MM. M. HELLIN et J.P. BEAUFILS, qui ont dirigé cette recherche, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour les conseils et avis qu'ils m'ontprodigués. Je voudrais remercier tout particulièrement M. J.P. BEAUFILS, pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant les phases d'expérimentation et de rédaction de cette thèse.

Je remercie également tout le personnel des laboratoires, de la sympathie qu'il m'a manifestée pendant la durée de ce travail.

Enfin, je remercie l'Institut Français du Pétrole pour la bourse d'étude qu'il m'a accordée et pour les moyens techniques qu'il a mis à ma disposition.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

1.- BIBLIOGRAPHIE.

2.- METHODES EXPERIMENTALES.

2.1.- Appareillage.

2.1.1.- Appareil à turbine.
2.1.2.- Appareil pendulaire.

2.2.- Modes d'étude cinétique et modes opératoires.

2.2.1.- Réaction stoechiométrique.
2.2.2.- Réaction catalytique.

3.- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

3.1.- Etude préliminaire de la réaction et analyse cinétique des méthodes.

3.1.1.- Etude préliminaire de la réaction.

3.1.1.1.- Réaction stoechiométrique.
3.1.1.2.- Réaction catalytique.

a) - Réoxydation par la parabenzoquinone.
b) - Réoxydation par le chlorure cuivrique.

3.1.2.- Analyse cinétique des méthodes.

3.1.2.1.- Réaction stoechiométrique.
3.1.2.2.- Réaction catalytique.

3.2.- Influence de l'éthylène.

3.2.1.- Rôle de la parabenzoquinone.

3.2.1.1.- Influence de la parabenzoquinone en cinétique initiale.
3.2.1.2.- Influence de la parabenzoquinone en cinétique courante.

3.2.2.- Ordre par rapport à l'éthylène.

3.2.3.- Influence des concentrations en Li Cl, $Li ClO_4$, $H ClO_4$ et parabenzoquinone sur le coefficient de la loi de HENRY.

3.3. - Influence de la concentration en chlorure de palladium.

3.3.1. - Réaction stoechiométrique.
3.3.2. - Réaction catalytique.

3.4. - Influence de la concentration en acide perchlorique, en chlorure de lithium et en acide chlorhydrique.

3.4.1. - Mode d'étude.
3.4.2. - Influence de la concentration en acide perchlorique.

3.4.2.1. - Réaction catalytique.
3.4.2.2. - Réaction stoechiométrique.

a) - En cinétique initiale.
b) - Influence de l'eau.
c) - Influence de l'acide libéré en cinétique courante.

3.4.3. - Influence de la concentration en chlorure de lithium.

3.4.3.1. - Réaction stoechiométrique.

a) - Etude du chlorure de lithium seul.
b) - Sans acide perchlorique mais avec perchlorate de lithium initialement.
c) - Avec acide perchlorique et perchlorate de lithium initialement.
d) - Influence du perchlorate de lithium à concentration constante en chlorure de lithium, sans acide perchlorique.

3.4.3.2. - Réaction catalytique.

a) - Influence du chlorure de lithium en l'absence de perchlorate de lithium.
b) - Influence du chlorure de lithium en présence de perchlorate de lithium.

3.4.4. - Influence de l'acide chlorhydrique.

3.4.4.1. - Réaction catalytique.
3.4.4.2. - Réaction stoechiométrique.

4. - DISCUSSION.

4.1. - Cas des solutions contenant uniquement du chlorure de lithium et de l'acide chlorhydrique.
4.2. - Influence du perchlorate de lithium.

5. - CONCLUSION.

6. - PARTIE EXPERIMENTALE.

6.1. - Solvant .
6.2. - Réactifs.
6.3. - Préparation des solutions.
6.4. - Problème de l'eau dans les solutions réactionnelles.
6.5. - Dosage de l'eau.

6.6. - Etude cinétique par spectrophotométrie.
6.7. - Identification du diéthyl acétal.
6.8. - Identification du β chloro-éthoxy-éthane.

ANNEXE I. - Dérivation numérique des courbes expérimentales.

ANNEXE II. - Influence des acides perchlorique et chlorhydrique dans le cas de l'étude dans l'éthanol de la réaction d'oxydation de l'éthylène par le chlorure de palladium, rendue catalytique par le système parabenzoquinone/hydroquinone.

ANNEXE III. - Calcul détaillé de l'équation de vitesse dans le cas du schéma du tableau IX.

ANNEXE IV. - Optimisation des constantes K et k''. $[C_2H_4]$

Références bibliographiques.

E R R A T A

Page	ligne	lire	au lieu de
9	11	partant	pourtant
21	17	$\left[11 \right]$	11
30	3	$\frac{r}{h R T}$	$\frac{r}{h R t}$
35	15	$h.p_{C_2 H_4}$	h.p
49	17	en $P d^{++}$	en $Pd Cl_2$ introduit initialement
55	6	$R\ mol^{-1}.l.$	$R\ mol.l.^{-1}$
58	19	optimisées	optimalisées

INTRODUCTION

L'existence de la complexation des oléfines, en particulier de l'éthylène, avec les métaux du groupe du platine est connue depuis très longtemps.

C'est en effet en 1830 que ZEISE (1) découvrit le sel qui porte son nom : K ($PtCl_3$ C_2H_4). Puis PHILLIPS (2) en 1894, OGBURN (3), ANDERSON (4), (5), KHARASH (6) vers les années 1930, remarquèrent que ces complexes se décomposent dans l'eau, avec précipitation de métal et formation d'acétaldéhyde.

Toutefois, c'est seulement à partir de 1956 que l'on chercha à développer industriellement ces réactions, à la suite des travaux de SMIDT (7), (8), (9), (10), qui se concrétisèrent par la mise au point du procédé WACKER utilisé aujourd'hui pour la synthèse de l'acétaldéhyde.

Ce procédé est basé sur la réaction entre l'éthylène et le chlorure de palladium en milieu aqueux.

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd^\circ + 2\,HCl \qquad [1]$$

Dès le début des recherches sur cette réaction, il a été admis, en raison des résultats antérieurs déjà signalés, qu'un complexe de coordination entre le métal et l'oléfine intervient dans le processus de formation de l'acétaldéhyde.

Les nombreux travaux effectués par la suite, et particulièrement les études cinétiques, ont permis de confirmer cette hypothèse et de préciser le schéma réactionnel en milieu aqueux.

L'extension de la réaction aux milieux non aqueux, qui conduit particulièrement dans le cas de l'acide acétique à des produits industriellement intéressants tel que l'acétate de vinyle, a également donné lieu à des études poussées, généralement orientées par des impératifs pratiques. Bien que le schéma proposé pour le milieu aqueux soit habituellement transposé dans ses grandes lignes au cas de ces milieux organiques, il n'est pas étayé par des études cinétiques aussi précises que celles qui ont été effectuées dans l'eau.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation de l'éthylène par le chlorure de palladium dans l'éthanol, réaction pour laquelle on ne trouve que quelques résultats qualitatifs dans la littérature. On a également examiné cette réaction en la rendant

catalytique grâce à la réoxydation du palladium au moyen d'un système rédox approprié.

Après une étude bibliographique des résultats obtenus dans l'eau et l'acide acétique, nous exposons nos méthodes expérimentales, puis nos résultats expérimentaux. Ces résultats font ensuite l'objet d'une discussion.

1. - BIBLIOGRAPHIE

Dans le procédé WACKER, le caractère "catalytique" est conféré au processus chimique par la réoxydation "in situ" à l'état divalent du palladium zérovalent qui apparaît dans le deuxième membre de l'équation [1] . Cette réoxydation met elle même en jeu un couple rédox intermédiaire constitué par les chlorures cuivrique et cuivreux et maintenu dans un état d'oxydation stationnaire par action de l'oxygène. Outre l'équation [1] , le schéma global du procédé comporte donc les étapes suivantes :

$$2\ Cu\ Cl_2 + Pd^{\circ} \longrightarrow 2\ Cu\ Cl + Pd\ Cl_2$$

$$2\ Cu\ Cl + 1/2\ O_2 + 2H\ Cl \longrightarrow 2\ Cu\ Cl_2 + H_2O$$

Un certain nombre d'oxydants industriellement moins intéressants que l'oxygène, peuvent également être utilisés pour la régénération du palladium, comme par exemple la parabenzoquinone (7).

Bien que ces agents de réoxydation puissent intervenir dans le déroulement cinétique du processus catalytique, ils n'ont sur le plan fondamental, sauf exception, qu'un caractère accessoire : la réaction principale étant évidemment celle qui est décrite stoechiométriquement par l'équation [1] .

Cette réaction appliquée ici au cas particulier de l'éthylène en milieu aqueux, présente un caractère de généralité qui a été abondamment démontré par de nombreux travaux, tant en ce qui concerne l'oléfine que le coréactif nucléophile (H_2O, CH_3COOH, CNH, C_2H_5OH). On sait par exemple que les homologues supérieurs de l'éthylène en milieu aqueux conduisent principalement à des cétones, alors que dans l'acide acétique, des esters allyliques ou plus généralement énoliques sont obtenus.

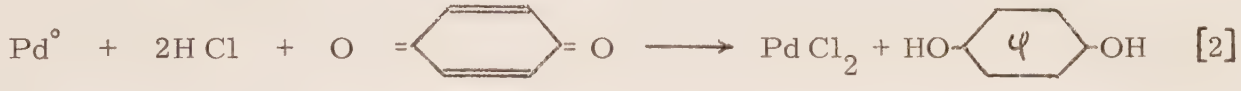
De nombreuses revues et mises au point ayant été publiées sur ce sujet (11), (12), (13), on limitera l'étude bibliographique en majeure partie aux résultats relatifs à l'éthylène, qui constituent d'ailleurs la source principale d'informations concernant le schéma réactionnel.

La plupart de ces travaux, qui visent généralement l'étude cinétique de la réaction en milieu aqueux (14) à (33) ou moins souvent en milieu acétique (34) à (42) cherchent à isoler autant que possible l'étape intéressante, c'est-à-dire l'oxydation de l'oléfine par le sel palladeux. Pour cela, on peut étudier directement la réaction stoechiométrique, ou opérer en présence d'un réoxydant (parabenzoquinone), à condition que celui-ci n'intervienne pas autrement dans le phénomène soumis à l'analyse. Mentionnons seulement pour mémoire certains résultats relatifs à des solutions catalytiques proches des solutions industrielles et contenant par conséquent du chlorure cuivrique (43) à (48). Ce dernier, en effet, peut intervenir de façon complexe dans le processus chimique et rend impraticable l'interprétation des résultats cinétiques.

En fait, dans l'eau les caractéristiques cinétiques de la réaction ont été mises en évidence principalement par trois équipes de chercheurs qui, en utilisant des méthodes quelque peu différentes, aboutissent à des résultats cohérents dans l'ensemble.

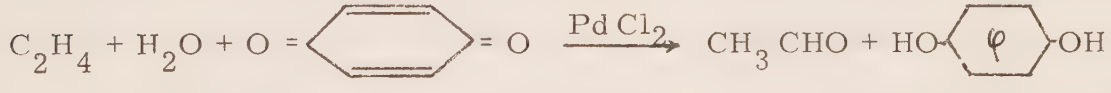
On peut citer MOISEEV, VARGAFTIK, SYRKIN et leurs collaborateurs (14) à (29), SMIDT et ses collaborateurs (30), (31) et HENRY (32), (33).

MOISEEV opère en présence de parabenzoquinone pour réoxyder le palladium zérovalent, selon :



$$Pd^{\circ} + 2HCl + O = \langle\rangle = O \longrightarrow PdCl_2 + HO\text{-}\langle\varphi\rangle\text{-}OH \qquad [2]$$

En additionnant [1] et [2] , il vient :



$$C_2H_4 + H_2O + O = \langle\rangle = O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO + HO\text{-}\langle\varphi\rangle\text{-}OH$$

Comme il n'observe pas de formation de palladium métallique, il déduit que la réaction [2] est plus rapide que la réaction [1] (16), (17). En ce cas, les concentrations en $PdCl_2$, H^+ et Cl^- sont donc stationnaires. MOISEEV montre en outre, que la parabenzoquinone et l'hydroquinone ne réagissent pas avec les espèces présentes en solution et que le potentiel rédox du système parabenzoquinone/hydroquinone permet de suivre la concentration courante d'éthylène.

SMIDT utilise le même réoxydant. En maintenant une pression invariable d'éthylène, il mesure une vitesse constante d'absorption de ce réactif (30).

HENRY prend également l'éthylène comme indicateur de vitesse, mais sans réoxyder le palladium zérovalent (32).

La plupart des études ont été effectuées à force ionique constante, et généralement au moins égale à 1 mole par litre, ceci conformément aux travaux de BRONSTED et LEDEN (49), (50).

Après avoir exposé les résultats cinétiques obtenus par ces trois équipes de chercheurs, on décrira le schéma le plus généralement proposé, ainsi que les faits expérimentaux sur lesquels il s'appuie.

MOISEEV aboutit aux résultats cinétiques suivants : la vitesse de la réaction est d'ordre un par rapport à l'éthylène et au chlorure de palladium qu'il suppose entièrement sous forme de $PdCl_4^=$, et présente une inhibition d'ordre un par rapport à la concentration en acide , et d'ordre deux par rapport à celle de l'ion chlorure.

La vitesse répond alors à l'équation :

$$v = \frac{k \cdot \left[PdCl_4^=\right] \cdot \left[C_2H_4\right]}{\left[H^+\right] \cdot \left[Cl^-\right]^2} \qquad [3]$$

expression dans laquelle la vitesse v est exprimée en moles par litre et par minute, les quatre termes entre crochets sont des concentrations en moles par litre et k, la constante de vitesse en $(mole)^2 \cdot (litre)^{-2} \cdot (minute)^{-1}$.

Toutefois, MOISEEV détermine un ordre supérieur à un et même égal à deux par rapport au chlorure de palladium pour de faibles valeurs du rapport $\frac{\left[Cl^-\right]}{\left[PdCl_2\right]}$ obtenues, soit en abaissant la concentration d'ion chlore, soit en augmentant celle de $PdCl_2$ (17) , (25) .

En opérant à concentrations constantes de $PdCl_2$ et d'éthylène, SMIDT obtient des résultats qui répondent formellement à l'équation de vitesse suivante :

$$v = \frac{k' \cdot \left[Cl^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{a + b \cdot \left[H^+\right]^2 \cdot \left[Cl^-\right]^3} \qquad [4]$$

dans laquelle a et b sont deux constantes, et k' une constante de vitesse incluant l'influence de l'éthylène et du chlorure de palladium.

Cette équation de vitesse s'identifie à la précédente dans un certain domaine de concentrations, dans lequel on peut négliger a par rapport au second terme du dénominateur. Elle fait apparaître un effet catalytique des ions H^+ et Cl^- lorsqu'ils sont présents en faibles concentrations.

HENRY, opérant dans un domaine de concentrations en $Pd\,Cl_2$, H^+ et Cl^- identique à celui utilisé dans les études précédentes, en excluant cependant les zones de basses concentrations en H^+ et Cl^-, et de fortes concentrations en $Pd\,Cl_2$, conclut également à l'équation [3] .

Pour rendre compte de ces résultats cinétiques, et après avoir formulé un certain nombre d'hypothèses aux différents stades de leurs travaux (14) (15) (8) (9) (31), MOISEEV (21), puis HENRY (32) ont finalement adopté le schéma que nous allons décrire et qui peut être résumé, en ce qui concerne les premières étapes, par les trois équilibres suivants :

$$C_2H_4 + PdCl_4^{=} \rightleftharpoons [C_2H_4\,PdCl_3]^- + Cl^- \qquad [5]$$

$$[C_2H_4\,PdCl_3]^- + H_2O \rightleftharpoons C_2H_4\,PdCl_2\,H_2O + Cl^- \qquad [6]$$

$$C_2H_4\,PdCl_2\,H_2O + H_2O \rightleftharpoons [C_2H_4\,PdCl_2\,OH]^- + H_3O^+ \qquad [7]$$

On admet que dans les solutions réactionnelles utilisées, les concentrations en chlorure sont suffisantes pour assurer la prédominance de l'ion tétrachloropalladeux $PdCl_4^{=}$ sur les autres complexes résultant de la coordination progressive de Cl^- sur le cation Pd^{++} (11) (13). Signalons que la détermination des constantes de complexation successives, à partir d'études spectrophotométriques permet de situer éventuellement le domaine de validité de cette hypothèse (51) .

Dans l'étape initiale de la réaction (équilibre [5]), par substitution d'un chlorure par une molécule d'éthylène, on obtient l'homologue du sel de ZEISE : $[PdCl_3\,C_2H_4]^-$. L'existence de cet équilibre explique partiellement l'effet inhibiteur des chlorures, mais pour rendre compte de l'ordre deux mis en évidence, on doit admettre une nouvelle substitution que l'on identifie avec l'aquation du complexe précédent (équilibre [6]).

La déprotonation de la molécule d'eau coordinée au palladium, selon l'équilibre [7] , rend compte de l'inhibition d'ordre un relative aux protons.

En plus de la loi de vitesse observée, plusieurs raisons permettent de penser que la réaction passe effectivement par les étapes [5] , [6] et [7] .

MOISEEV et HENRY, opérant dans un domaine de concentration en chlorure et en acide suffisamment élevé pour inhiber la réaction, remarquèrent que la solution absorbe plus d'éthylène en présence de $Pd\,Cl_2$ qu'en son absence, toutes choses égales par ailleurs. Cette absorption est rapide et réversible. Elle n'est pas affectée par la concentration en acide et est défavorisée par celle de l'ion Cl^-. L'étape [5] rend parfaitement compte de ces faits. Les résultats de MOISEEV s'interprètent quantitativement

par l'existence des équilibres [5] et [6] , dont on peut évaluer les constantes. HENRY trouve des valeurs analogues pour le premier équilibre (32) , mais différentes pour le second. MOISEEV explique ces différences par l'influence de la force ionique sur les valeurs de ces constantes d'équilibre (29) . En opérant à de plus faibles concentrations en ions H^+ et Cl^-, l'absorption initiale rapide est suivie d'une absorption plus lente qui s'explique par l'intervention des étapes suivantes , aboutissant à la destruction du complexe.

Un autre argument est l'analogie qui existe normalement entre les réactivités des sels de Pt et de Pd. Or, il est bien connu que si le chlorure de platine donne aisément le complexe $[C_2H_4\,Pt\,Cl_3]^-$, l'éthylène labilisant la position trans par rapport à lui-même (52) , la substitution d'un chlorure par H_2O s'effectue facilement pour donner le complexe $C_2H_4\,Pt\,Cl_2\,H_2O$. Celui-ci est stable en milieu acide, mais en milieu neutre ou alcalin, il est réduit pour donner Pt° et l'acétaldéhyde, l'espèce instable étant : $[C_2H_4\,Pt\,Cl_2\,OH]^-$ provenant de la dissociation du complexe précédent (53) (54) .

L'existence des trois étapes [5] [6] et [7] semble donc bien établie.

Pour les étapes ultérieures du schéma, le choix des hypothèses repose sur un ensemble de faits expérimentaux assez éloignés parfois de la réaction étudiée. En ce qui concerne cette dernière, le point le plus important est l'absence d'incorporation de deutérium dans l'aldéhyde obtenu par oxydation de l'éthylène dans l'eau lourde (8) , ce qui implique un transfert d'hydrogène intramoléculaire dans la chaîne carbonée dans une des étapes du schéma.

Un autre fait expérimental important est signalé par HENRY (32) . En effet, il obtient dans l'eau un rapport $\frac{k_{C_2H_4}}{k_{C_2D_4}}$ égal à 1, 07. On peut donc penser que le transfert de H ou de D n'a pas lieu lors de l'étape cinétique. L'absence d'effet isotopique primaire exclut l'hypothèse d'une décomposition directe du complexe $[C_2H_4\,Pd\,Cl_2\,OH]^-$ en produits de réaction, et l'on doit admettre que l'étape lente précède le transfert de l'atome d'hydrogène.

Par la série d'équilibres écrits précédemment, on atteint un complexe dans lequel l'oléfine, du fait de sa coordination sur un atome central positif, se trouve globalement polarisée. Cette polarisation favorise l'attaque de l'un des carbones par le groupe nucléophile voisin OH^-. Le résultat de cette attaque est l'isomérisation du complexe π-oléfinique en un complexe σ-alcoyl, dans lequel le palladium est lié par une liaison de type σ à

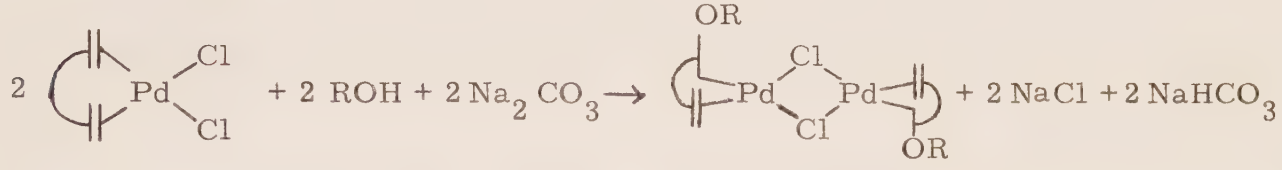
un groupe hydroxyéthyl. C'est finalement cet alcoyl-palladien instable qui se décompose en libérant le palladium zérovalent et l'acétaldéhyde, un hydrure étant transféré d'un atome de carbone sur l'atome voisin au cours de la décomposition. Il vient alors :

$$\left[C_2H_4\ Pd\ Cl_2\ OH\right]^- \xrightarrow{\text{lent}} \left[Cl_2\ Pd - CH_2 - CH_2OH\right]^- \quad [8]$$

(C_2H_4 : π ; CH_2 : σ)

$$\left[Cl_2\ Pd\ CH_2\ CH_2OH\right]^- \xrightarrow{\text{rapide}} CH_3CHO + Pd^\circ + 2Cl^- + H^+ \quad [9]$$

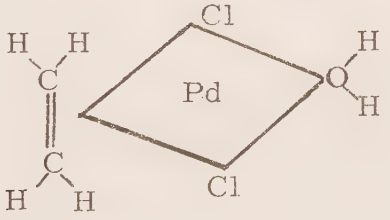
Bien que ces hypothèses ne puissent être vérifiées directement, elles se trouvent étayées par certains faits connus tels que l'isomérisation d'une des liaisons π des complexes dioléfiniques non conjugués (55) (56) en une liaison σ alcoyl par attaque d'un réactif nucléophile :



De plus, on sait que les alcoyl-palladiens sont instables lorsqu'ils possèdent un hydrogène en β de la liaison carbone-métal (11) .

Le schéma représenté par les étapes [5] à [9] rend compte de la plupart des résultats expérimentaux de façon satisfaisante. Cependant, il subsiste quelques points de discussion, comme par exemple, le mécanisme de l'isomérisation et du transfert de l'hydrure.

Tous les chercheurs sont d'accord pour admettre qu'étant donné l'effet trans de l'éthylène, la molécule d'eau se place préférentiellement en position trans par rapport à l'oléfine dans le complexe π qui a donc la structure ci-contre :



mais ils proposent des solutions différentes pour l'étape lente d'isomérisation $\pi \longrightarrow \sigma$. Pour aboutir au complexe σ , il faut que la particule nucléophile OH^- puisse attaquer un des carbones de l'éthylène et cette attaque semble difficile à concevoir dans le complexe trans.

HENRY (32) est ainsi conduit à admettre l'existence d'une petite proportion de complexe cis à côté de la forme trans prépondérante, rejoignant

en cela les hypothèses de SMIDT (30) qui insère deux étapes supplémentaires dans le schéma réactionnel pour rendre compte de cette isomérisation :

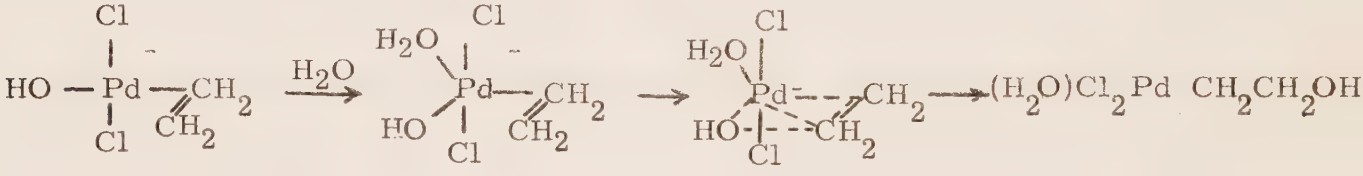
$$\text{trans } \left[C_2H_4\,Pd\,Cl_2\,OH\right]^- + H_2O \rightleftharpoons \left[C_2H_4\,Pd\,Cl\,(OH)_2\right]^- + Cl^- + H^+$$

$$\left[C_2H_4\,Pd\,Cl\,(OH)_2\right]^- + Cl^- + H^+ \rightleftharpoons \text{cis } \left[C_2H_4\,Pd\,Cl_2\,OH\right]^- + H_2O$$

Le complexe cis formé serait plus réactif que le complexe dihydroxylique, car un Cl^- en trans par rapport à l'éthylène le polarise davantage qu'un OH^-, et rend l'attaque nucléophile du OH^- en cis plus facile.

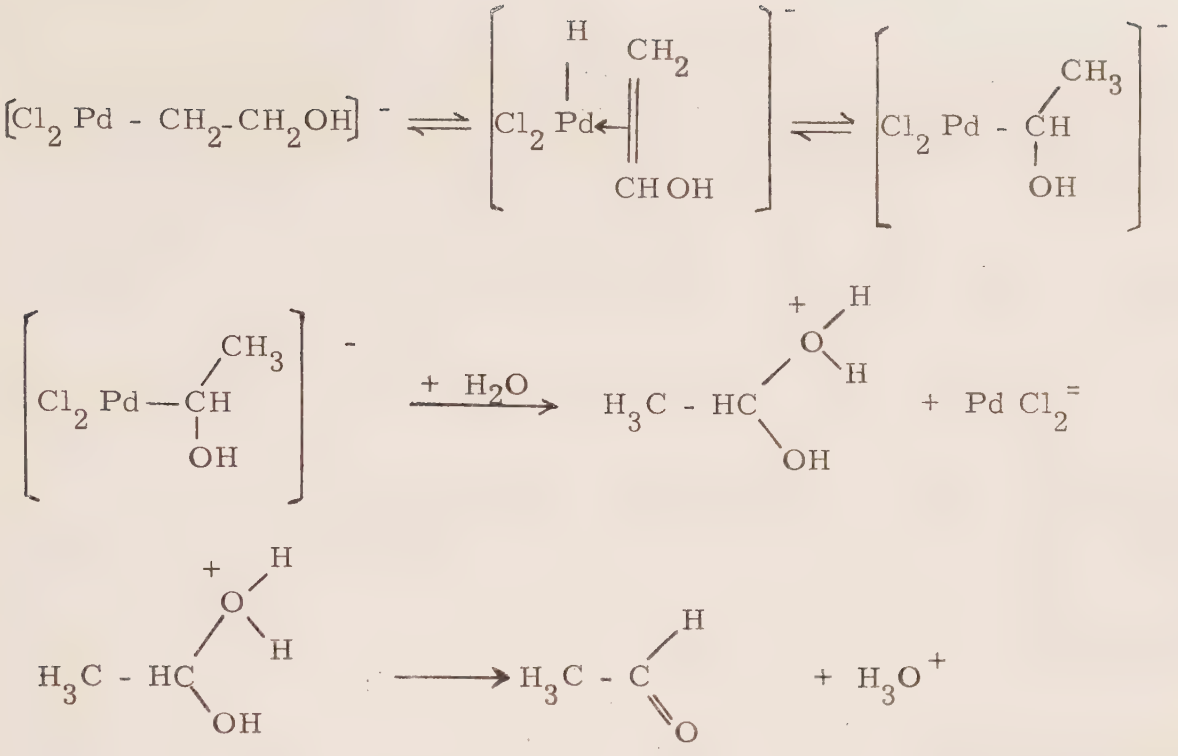
On remarque que le schéma complet ainsi obtenu explique au moins qualitativement, l'expression de vitesse mise en évidence par cet auteur (équation [4]).

MOISEEV (13) propose l'intervention d'une molécule d'eau dans le processus de réarrangement qui aboutit à l'alcoyl-palladien. Dans ce complexe penta-coordiné de structure trigonale bipyramidale obtenu par fixation de cette molécule de solvant, l'oléfine et l'hydroxyle seraient en position favorable pour réagir.



Dans ces diverses variantes, il est généralement admis que l'espèce réactive est finalement l'alcoyl-palladien dans lequel le métal est lié par une liaison σ au groupe $-CH_2CH_2OH$. Le mécanisme de tranfert d'hydrure qui accompagne la décomposition de cette espèce en produits de réaction donne lieu également à un certain nombre d'hypothèses mécanistiques.

SMIDT (30) pense que le complexe σ s'isomérise en complexe π par transfert et coordination d'hydrure sur le métal. Ce complexe π redonne un complexe σ dans lequel OH se trouve sur le carbone en α par rapport au métal, ce complexe σ donnant ensuite l'acétaldéhyde en passant par un ion carbonium selon le schéma :



De son côté, HENRY (32) remarque que le complexe σ qui se forme au cours de l'étape [8] est semblable à celui obtenu lors de l'oxydation de l'éthylène par les sels de thallium en solution aqueuse. Dans ce cas, le complexe σ se transforme en un ion carbonium qui se réarrange ensuite en donnant l'acétaldéhyde, ou réagit avec l'eau pour donner l'éthylène glycol.

Comme dans le cas du palladium, on n'obtient pas de glycol, HENRY élimine la possibilité de formation d'un ion carbonium du type $^{+}CH_2CH_2OH$, et pourtant du fait que le palladium favorise le déplacement d'un hydrogène en β , il propose un mécanisme concerté décrit par l'équation suivante :

MOISEEV (13) est également partisan d'un tel mécanisme.

Un autre point important est de savoir dans quelle mesure l'espèce $PdCl_4^{=}$ reste prédominante lorsqu'il y a peu d'ions chlorure en solution, et si le schéma [5] à [9] reste alors valable. Or, MOISEEV (17) obtient un ordre deux par rapport au palladium quand il utilise des solutions contenant uniquement $PdCl_2$ (jusqu'à 5 moles par litre) et $HClO_4$. Dans le cas de solutions contenant $PdCl_2$ et un autre chlorure (NaCl ou LiCl), il a remarqué que le schéma [5] à [9] ne suffit plus si le rapport $\frac{[Cl^-]}{[PdCl_2]}$

est petit. Un schéma parallèle dans lequel intervient un complexe binucléaire lui permet cependant de rendre compte des résultats obtenus. Ce schéma identique au précédent jusqu'à l'étape [7] s'écrirait ensuite :

$$PdCl_4^{=} + \left[C_2H_4\ PdCl_2OH\right]^- \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl_2\ Pd\ Cl_2\ Pd\ C_2H_4 \\ | \\ OH \end{array}\right]^{=} + Cl^-$$

$$\left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl_2\ Pd\ Cl_2\ Pd\ C_2H_4 \\ | \\ OH \end{array}\right]^{=} \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl_2\ Pd\ Cl_2\ Pd\ C_2H_4OH \end{array}\right]^{=}$$

$$\left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl_2\ Pd\ Cl_2\ Pd\ C_2H_4OH \end{array}\right]^{=} + H_2O \longrightarrow \left[Cl_2\ Pd\text{-}Pd\ Cl_2\right]^{=} + CH_3CHO + H_3O^+ + Cl^-$$

L'équation de vitesse devient alors :

$$v = k_1 \frac{\left[PdCl_4^{=}\right] \cdot \left[C_2H_4\right]}{\left[H^+\right] \cdot \left[Cl^-\right]^2} + k_2 \frac{\left[PdCl_4^{=}\right]^2 \cdot \left[C_2H_4\right]}{\left[H^+\right] \cdot \left[Cl^-\right]^3}$$

En se basant sur les résultats d'une étude potentiométrique de solutions aqueuses de $PdCl_2$ et de chlorures, telles que $\frac{[Cl^-]}{[PdCl_2]}$ soit petit (26), et sur les travaux de WEED (51), MOISEEV rejette la possibilité de l'existence d'un complexe binucléaire du type $\left[Cl_2\ Pd\begin{array}{c}Cl\\ \diagup\ \diagdown\\ Cl\end{array}Pd\ Cl_2\right]^=$ qui pourrait réagir avec l'éthylène pour donner $\left[Cl_2\ Pd\begin{array}{c}Cl\\ \diagup\ \diagdown\\ Cl\end{array}Pd\ Cl\ C_2H_4\right]^-$.

En examinant les résultats obtenus pour d'autres oléfines, à savoir : le propène , les butènes, le cyclohexène, on conclut que l'équation [3] rend compte de la cinétique observée (33) , excepté l'ordre zéro trouvé par rapport à l'acide pour le cyclohexène (16) . Ce dernier point semble curieux , il implique peut-être une étape cinétique différente pour cette oléfine.

En ce qui concerne les solvants utilisés, mis à part l'eau, la plupart des recherches concernent l'acide acétique.

Les résultats obtenus pour l'éthylène dans ce solvant montrent que la réaction est d'ordre un par rapport à $Pd\ Cl_2$ et à C_2H_4 (34) , (35) et d'ordre zéro par rapport à la quinone (36) .

Cependant en l'absence d'ion acétate , la réaction ne dépasse pas le stade réversible de la formation d'un complexe π .

La réaction produit principalement de l'acétate de vinyle selon :

$$C_2H_4 + Pd\ Cl_2 + 2\ CH_3\ COO^- \longrightarrow CH_3\ CO_2CH = CH_2 + Pd^\circ + CH_3CO_2H + 2\ Cl^-$$

Mais on obtient également plusieurs autres produits tels que le diacétate d'éthylidène, l'acétaldéhyde, l'anhydride acétique (40) .

Dans l'acide acétique, pour le propène et le butène -1, seules des études sur les produits de réaction ont été réalisées (37) (38) (39) .

Une étude a également été effectuée dans un mélange eau-tétrahydrofuranne sur l'oxydation du styrène (57) . La réaction produit du phénylacétaldéhyde et de l'acétophénone. Elle est d'ordre un par rapport à $Pd\ Cl_2$ et à C_2H_4, et d'ordre zéro par rapport à la parabenzoquinone. Cependant, la différence des influences de l'acide perchlorique et des halogènes sur les vitesses de réaction permet de penser que le phénylacétaldéhyde et l'acétophénone ne se forment pas à partir du même produit intermédiaire.

Pour ce qui est de la réaction dans l'éthanol, très peu de résultats ont été publiés, et en particulier aucune étude cinétique n'a été réalisée. Il a toutefois été montré que les complexes du type $[C_2H_4\ Pd\ Cl_2]_2$ se décomposent dans l'éthanol en donnant principalement du diéthylacétal (15) .

$$[C_2H_4PdCl_2]_2 + 4\,C_2H_5OH \longrightarrow 2\,CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 2\,Pd^\circ + 4\,HCl$$

De même, en présence de parabenzoquinone, on a :

$$C_2H_4 + 2\,C_2H_5OH + O = \langle\rangle = O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CH(OC_2H_5)_2 + HO\langle\varphi\rangle OH \quad [10]$$

Le chlorure cuivrique peut également servir de réoxydant.

Dans le schéma qui vient d'être décrit pour le milieu aqueux, la coordination de l'oléfine par la modification qu'elle y provoque (polarisation, diminution de l'ordre de liaison) constitue, avec l'attaque nucléophile ultérieure ainsi favorisée les actes essentiels de la réaction.

Simplifiée de cette façon, l'image du processus peut être généralisée à d'autres milieux et à d'autres réactifs nucléophiles, mais on peut présumer que la séquence de réactions établie dans le cas particulier des solutions aqueuses a peu de chances de rester identique lorsqu'on modifie la nature du solvant et des sels dissous dans ce dernier.

Les nombreuses études réalisées dans le cas de l'acide acétique montrent en fait la complexité du système réactionnel, laquelle apparaît d'ailleurs bien plus dans les relations qualitatives entre la nature des produits et la composition des solutions que dans les rares études cinétiques effectuées. Ces dernières confirment surtout la nécessité d'une complexation préalable de l'éthylène et font apparaître une influence particulière des ions acétate sur la vitesse de réaction (35) (36) (40) .

La nature des produits formés peut être modifiée par la dilution de l'acide acétique par des bases aprotiques (diméthylformamide) ou encore par l'augmentation de la concentration en ion acétate. Ces facteurs influent par exemple sur les sélectivités de formation de l'acétate de vinyle et du diacétate d'éthylidène dans le cas de l'éthylène ou encore sur la répartition des produits entre les acétates vinyliques et allyliques pour les oléfines supérieures, (40) (41) .

La présence simultanée d'ions chlorures et d'ions cuivriques dans les solutions acétiques de palladium, exerce une influence encore plus remarquable sur la réaction qui conduit dans le cas de l'éthylène par exemple, non plus seulement aux produits normaux : acétate de vinyle ou diacétate d'éthylidène, mais en outre à des dérivés glycoliques : diacétate ou mono-acétate de glycol, et chloro-acétoxyéthane (46) . Les études cinétiques sommaires du système font alors apparaître un effet catalytique du cuivre sur la vitesse d'oxydation de l'oléfine (46) .

L'interprétation de ces phénomènes reste hypothétique et fragmentaire et l'obtention de données quantitatives plus précises sur ces réactions semble souhaitable.

Divers résultats indiquent néanmoins que ce processus "cocatalytique" résultant de l'action combinée du palladium, des chlorures et des ions cuivriques intervient parallèlement au processus "normal" décrit avec précision pour les milieux aqueux. Avant d'entreprendre l'étude du phénomène "cocatalytique" particulièrement apparent dans les milieux organiques (acide acétique, éthanol), il paraît donc naturel de préciser la cinétique de la réaction normale dans ces milieux.

A cette fin, on a abordé ici l'étude de la réaction d'oxydation de l'éthylène en milieu éthanolique qui conduit normalement et avec une bonne sélectivité au diéthyl acétal (15).

2.- METHODES EXPERIMENTALES

2.1.- Appareillage

Le système réactionnel comporte deux phases : une phase gazeuse contenant l'éthylène, et une phase liquide contenant tous les autres réactifs. Le problème expérimental se ramène à assurer un contact aussi intime que possible entre les deux phases et par conséquent, à soumettre le mélange à une agitation très efficace. Pour cette étude, deux types d'appareillage ont été utilisés : l'un à turbine, l'autre pendulaire.

On a vérifié sur certaines solutions réactionnelles dans lesquelles la réaction est relativement rapide, qu'au delà d'une certaine fréquence de rotation de la turbine ou d'oscillation du réacteur, la vitesse de la réaction ne dépend plus de l'agitation. Pour la quasi-totalité des expériences réalisées dans ce travail, nous nous sommes placés dans ces conditions, de telle façon que les équilibres physiques entre phases soient sensiblement réalisés et que les vitesses mesurées soient celles de la réaction chimique. Cependant, pour l'étude des solutions à concentrations nulle en acide et faible en chlorure, on a observé des vitesses de réaction très élevées probablement régies par la diffusion; certains résultats obtenus sur ces solutions viendront confirmer cette hypothèse.

Le réacteur est maintenu à température constante, à 0,1 °C près, grâce à un bain thermostatique "HAAKE", qui entretient une circulation d'eau dans une enveloppe entourant le réacteur.

2.1.1.- Appareil à turbine.

Cet appareil à entraînement magnétique, est décrit sur la figure 1. L'agitateur en verre et en forme de T , permet une double circulation de gaz et de liquide. Cela entraîne un brassage très efficace des deux phases. Cet agitateur peut tourner à plus de 3.800 tours par minute.

Le système d'agitation est parfaitement étanche. La réserve d'éthylène est contenue dans la seringue S . La pression existant dans le système est égale à la pression atmosphérique augmentée du poids du piston, soit quelques grammes par cm^2.

Le volume du réacteur est d'environ 100 ml.

Cet appareil a été utilisé pour l'étude de la réaction sans réoxydation du palladium, que l'on appellera réaction stoechiométrique dans la suite de ce travail.

2.1.2.- Appareil pendulaire.

Cet appareil est présenté dans la figure 2. Une fréquence d'agitation de 515 cycles par minute peut être obtenue.

Le volume d'éthylène absorbé dans le réacteur crée une dépression dans la réserve R_1. Cette dépression est automatiquement compensée par une augmentation du volume liquide contenu dans R_1 et provenant de la burette graduée R_2. Comme les deux orifices désignés sur la figure par O_1 et O_2 sont à la même hauteur, on a dans tout l'appareil une pression égale à la pression atmosphérique. La diminution du volume liquide dans R_2 permet de mesurer le volume d'éthylène absorbé.

Le volume du réacteur est d'environ 250 ml.

Cet appareil a été utilisé pour l'étude de la réaction dite "catalytique" dans laquelle le palladium est maintenu au degré d'oxydation II au moyen de parabenzoquinone

2.2.- Modes d'étude cinétique et modes opératoires.

2.2.1.- Réaction stoechiométrique.

La réaction a été suivie en dosant le palladium divalent restant en solution. L'azoture de sodium $N_3\,N_a$, qui complexe l'ion palladeux permet ce dosage par spectrophotométrie. En effet, la solution obtenue présente un maximum d'absorption à 315 nm et correspondant vraisemblablement au complexe $Pd\,(N_3)_4^{=}$ (58).

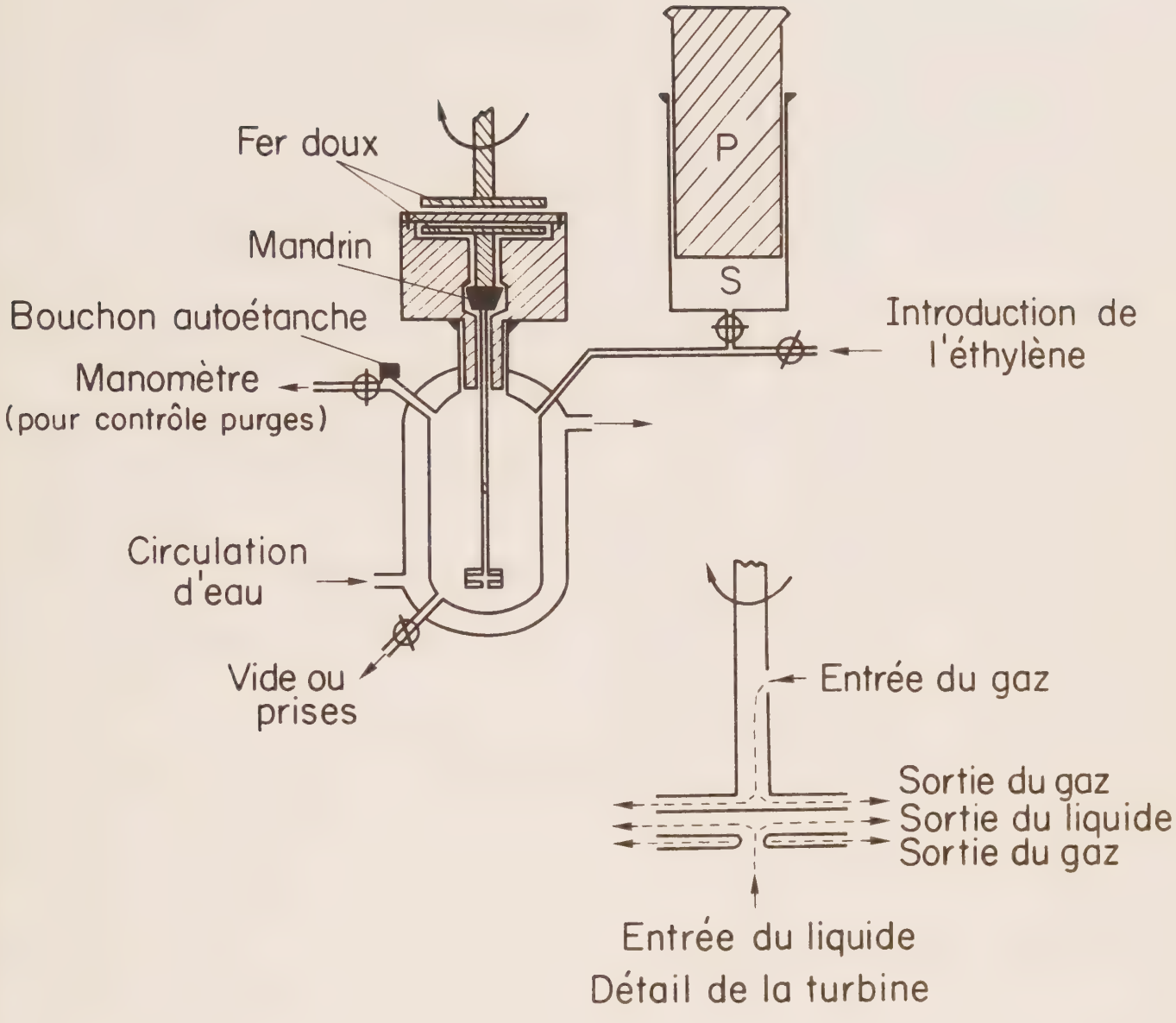


Fig. 1 _ Appareillage à turbine

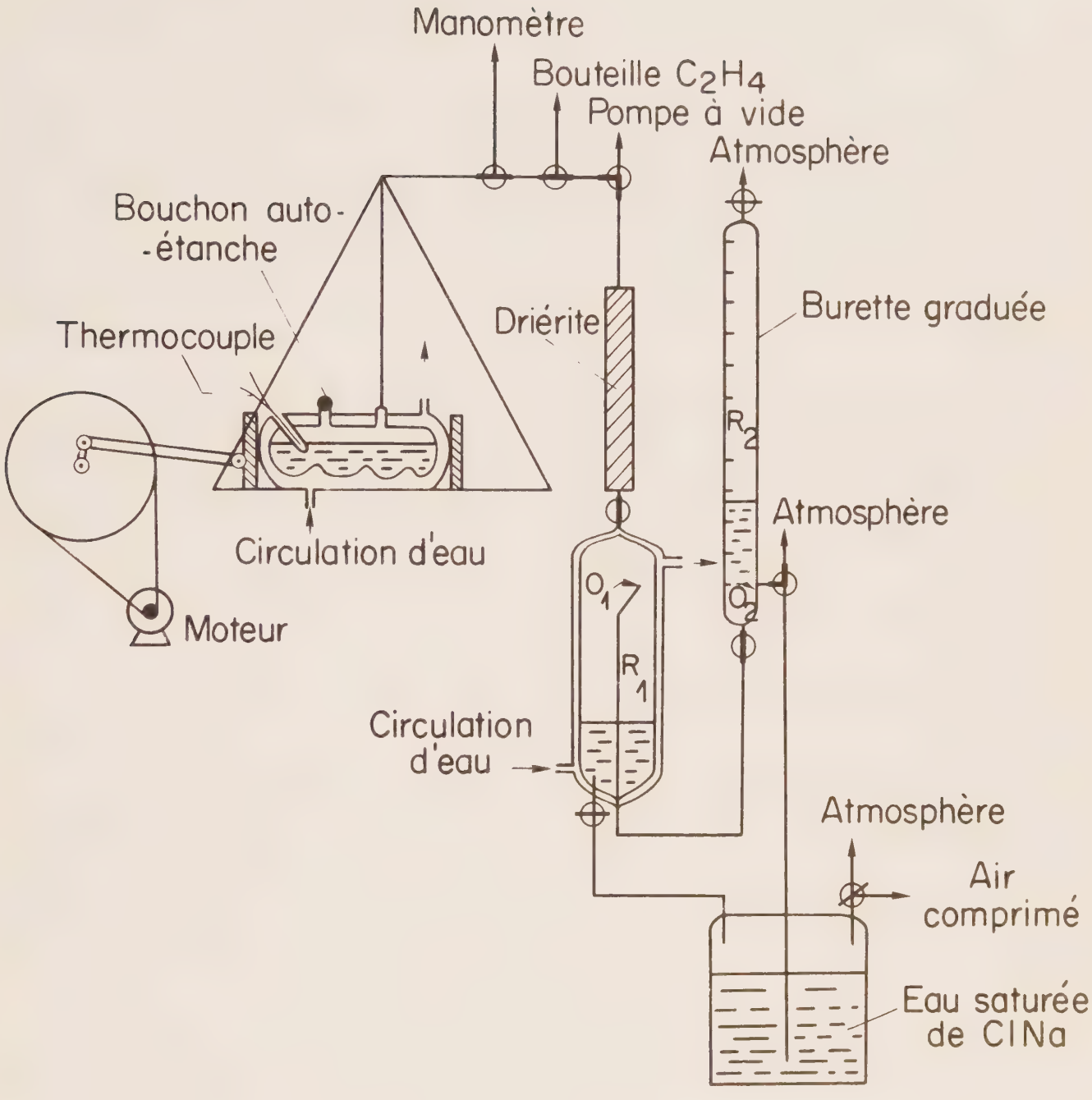


Fig. 2 _ Appareillage à agitation pendulaire

On a vérifié que la loi de BEER-LAMBERT est respectée dans le domaine de concentrations utilisé et qu'on retrouve dans le complexe formé tout le palladium divalent, qu'il soit ou non complexé par l'éthylène, le chlore ou le solvant. De plus, sa formation est immédiate et il est stable durant plusieurs jours.

Le mode opératoire est le suivant : après avoir rempli l'appareil d'éthylène (voir figure 1), on introduit la solution contenant tous les réactifs hormis le $Pd\,Cl_2$. Lorsque la pression et la température sont stabilisées aux valeurs désirées, l'addition d'une petite quantité de solution concentrée de $Pd\,Cl_2$ détermine le démarrage de la réaction. Pour la suivre, on effectue des prises d'environ 0,2 ml. à des temps déterminés. Ces prises sont immédiatement refroidies dans de la glace pour bloquer la réaction. La légère surpression due au poids du piston de la seringue S facilite le soutirage.

Au moyen d'une micropipette "MARBURG" , on prélève alors dans chaque prise 50 ou 100 µl. qui sont portés à 10 ml. en ajoutant une solution d'azoture de sodium à 0,1 mole par litre. La mesure de l'absorption D de cette solution à 315 nm, par rapport à une solution d'azoture de sodium à 0,1 mole par litre servant de référence, permet de tracer la courbe D = f (temps).

2.2.2.- Réaction catalytique.

Pour réoxyder le palladium métallique en palladium divalent, notre choix s'est porté sur le système rédox parabenzoquinone/hydroquinone.

On a remarqué que, comme dans l'eau, cette réaction (réaction [2]) est rapide dans le milieu éthanol étudié ici, par rapport à la réduction du palladium. En ce cas, on peut considérer que les concentrations en $Pd\,Cl_2$, en Cl^- et en H^+ sont stationnaires. L'éthylène a été choisi comme indicateur de vitesse dans cette étude, à la différence de MOISEEV qui a suivi la réaction par l'intermédiaire du potentiel rédox du système parabenzoquinone/hydroquinone.

On a opéré, soit à volume constant en suivant la pression d'éthylène en fonction du temps, soit à pression constante en suivant le volume d'éthylène absorbé en fonction du temps.

Le mode opératoire est légèrement différent du précédent. Après avoir introduit dans le réacteur la solution éthanolique contenant tous les réactifs sauf le $Pd\,Cl_2$, on a fixé dans le réacteur une pression initiale égale à la tension de vapeur de l'éthanol à la température du réacteur, plus une petite pression d'air. On a alors laissé le système se stabiliser avant de le mettre en communication avec la réserve d'éthylène.

Après une nouvelle stabilisation et la mesure du coefficient de HENRY éventuellement, l'addition d'un petit volume de solution concentrée en $PdCl_2$ détermine le démarrage de la réaction.

3. - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

3.1. - Etude préliminaire de la réaction et analyse cinétique des méthodes.

3.1.1. - Etude préliminaire de la réaction.

Avant d'aborder l'étude cinétique, nous allons donner ici quelques indications d'ordre descriptif.

Afin d'obtenir des vitesses de réaction compatibles avec nos appareillages, on a choisi d'opérer le plus souvent à une température voisine de 60 °C, soit très exactement 61,3 °C. Cependant, quelques essais effectués dans le cas de la réaction rendue catalytique par le chlorure cuivrique ont été effectués à une autre température, (50,3 °C).

3.1.1.1. - Réaction stoechiométrique.

En l'absence de parabenzoquinone, on a remarqué un changement de coloration de la solution de $PdCl_2$ lors de l'addition d'éthylène : la couleur passe du rouge-orange au jaune-orange. On observe ensuite un éclaircissement progressif avec apparition corrélative de dépôt noir. Alors que le premier phénomène est toujours très rapide, la précipitation du palladium est ralentie par l'augmentation des concentrations en H^+ et Cl^- et peut même être évitée lorsque ces dernières sont suffisamment élevées. On vérifie dans ce dernier cas, par dosage à l'azoture de sodium selon la méthode décrite dans la partie expérimentale, que le métal reste effectivement au degré d'oxydation II . L'absence d'évolution de la solution réactionnelle en ce cas, est ainsi confirmée. On observe donc pour l'absorption d'éthylène deux étapes distinctes correspondant aux phénomènes que l'on vient de décrire. Dans les solutions relativement peu concentrées en chlorure et en acide, l'absorption initialement très rapide se poursuit beaucoup plus lentement, parallèlement à la précipitation du palladium (figure 3) *. Dans les solutions acides pour lesquelles cette précipitation

---

* Afin d'alléger la rédaction des légendes, on ne rappellera pas à chaque figure ou tableau, que l'étude a été faite dans l'éthanol. De même, la température ne sera indiquée que lorsqu'elle sera différente de 61,3 °C. En outre, on utilisera les termes "réaction stoechiométrique" ou "réaction catalytique" sans préciser chaque fois qu'il s'agit de l'oxydation de l'éthylène par le $PdCl_2$.

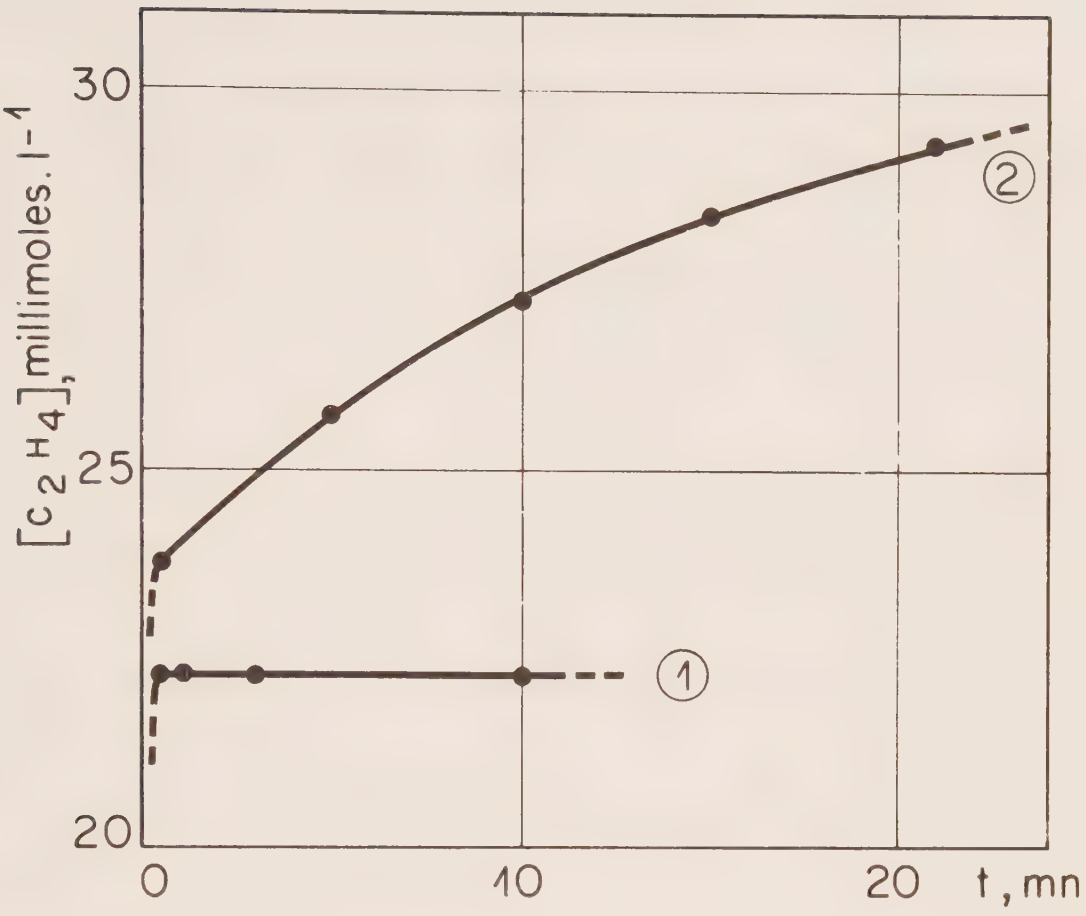


Fig. 3 _ Absorption d'éthylène par des solutions de LiCl et $LiClO_4$ en l'absence et en la présence de $PdCl_2$. $[LiCl]_0 = 1{,}0$ mol. l^{-1}; $[LiClO_4]_0 = 0{,}9$ mol. l^{-1}; $p_{C_2H_4} = 386$ mm Hg. ① : sans $PdCl_2$; ② : avec $[PdCl_2]_0 = 0{,}0287$ mol. l^{-1}.

est inhibée, on obtient nettement un palier qui est atteint en moins d'une minute. Le niveau de ce palier montre néanmoins, que la quantité d'éthylène absorbé est supérieure à celle qui est nécessaire pour saturer la même solution sans le chlorure de palladium (figure 4).

On remarque dans ce cas, que l'excès d'éthylène, mesuré par la différence de hauteur des paliers correspondant aux solutions sans palladium et avec palladium, donc la quantité d'éthylène complexé avec le palladium divalent, dépend très peu de la concentration en acide perchlorique, mais diminue avec l'accroissement de la concentration en chlorure de lithium (tableaux I et II). La somme des concentrations initiales en acides et en sels a été le plus souvent maintenue constante par des additions complémentaires de $Li Cl O_4$.

TABLEAU I

Influence de la concentration en chlorure de lithium sur la complexation du chlorure de palladium par l'éthylène.

$[Pd Cl_2]_o = 0,0287$ mole.l^{-1} $\quad [H Cl O_4]_o = 0,088$ mole.l^{-1}

$[Li Cl]_o + [H Cl O_4]_o + [Li Cl O_4]_o = 1,90$ mole.l^{-1}

$p_{C_2H_4}$ # 380 mm. de mercure.

$[Li Cl]_o$ mole.l^{-1}	0,589	1,20
[Complexe] millimole.l^{-1}	3,0	1,85

TABLEAU II

Influence de la concentration en acide perchlorique sur la complexation du chlorure de palladium par l'éthylène.

$[PdCl_2]_o = 0,0287$ mole.l^{-1} $\quad [LiCl]_o = 0,589$ mole.l^{-1}

$[LiCl]_o + [HClO_4]_o + [LiClO_4]_o = 1,09$ mole.l^{-1}

$p_{C_2H_4} \# 380$ mm. de mercure.

$[HClO_4]_o$ mole.l^{-1}	0,076	0,195	0,389
[Complexe] millimole.l^{-1}	2,95	2,80	3,3

En ce qui concerne l'effet inhibiteur des acides et des chlorures sur la réduction du palladium divalent et la complexation préalable de l'oléfine sur cet ion métallique, ces essais mettent donc en évidence des phénomènes comparables à ceux qui ont été observés dans l'eau.

Les observations précédentes ont été complétées par l'examen chromatographique des solutions réactionnelles qui confirme la formation du diéthyl acétal , et par un dosage des chlorures en fin de réaction. Ce dosage réalisé par conductimétrie permet de retrouver la totalité du chlore sous forme ionique, et démontre donc la non-incorporation de cet élément en quantité notable dans des produits organiques. La formation d'acétal peut être décrite par l'équation suivante :

$$C_2H_4 + PdCl_2 + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2 + Pd^\circ + 2\,HCl$$

On a en outre vérifié que la présence de Pd° dans la solution n'a pas par elle-même d'influence notable sur la vitesse de réaction.

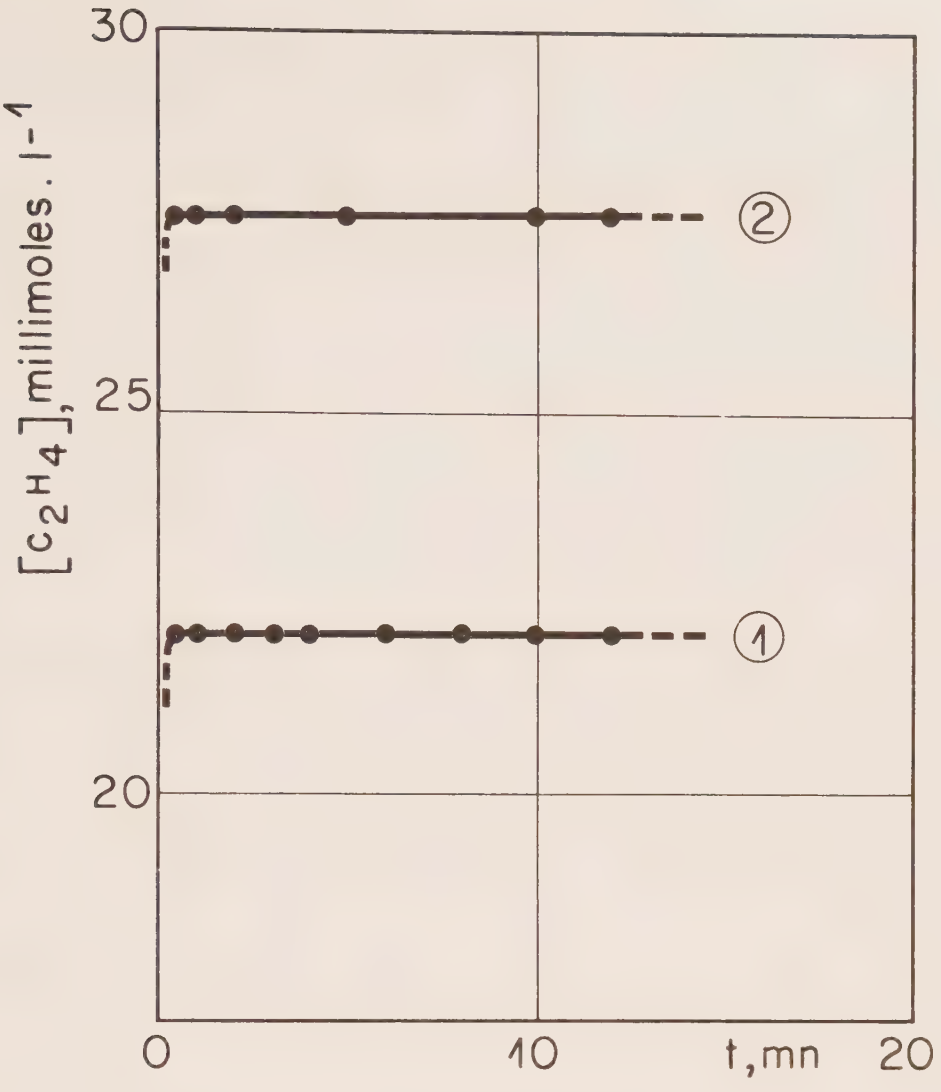


Fig. 4 – Absorption d'éthylène par des solutions de LiCl, $LiClO_4$ et $HClO_4$ en l'absence et en la présence de $PdCl_2$. Concentrations en mol. l^{-1}: LiCl = 0,40; $LiClO_4$ = 1,11 ; $HClO_4$ = 0,39 ; $p_{C_2H_4}$ = 384 mm de mercure . ① : sans $PdCl_2$; ② : avec $[PdCl_2]$ = 0,0287 mol. l^{-1}.

3.1.1.2.- Réaction catalytique.

a) - Réoxydation par la parabenzoquinone.

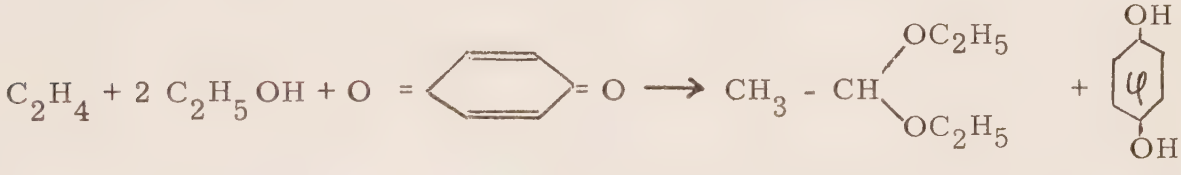
Le changement éventuel de coloration de la solution de palladium, corrélatif à l'absorption d'éthylène est ici masqué par la coloration propre de la parabenzoquinone. On observe toutefois un éclaircissement progressif de la solution dû à la réduction de la quinone en hydroquinone. C'est seulement à la fin de la réaction, lorsque l'oxydant est complètement épuisé, qu'il apparaît du palladium métallique dans le milieu.

En fonction du temps, le déroulement de la réaction peut être suivi par la mesure du volume d'éthylène absorbé à pression constante. En première approximation, on observe une absorption linéaire en fonction du temps. On reviendra par la suite sur cette question (voir 3.2.1.2. et figure 8).

Ces faits permettent de supposer que la réoxydation du palladium par la quinone (réaction [2]) est beaucoup plus rapide que sa réduction par l'éthylène et que par conséquent, les concentrations en palladium divalent, en acide et en chlorure sont stationnaires.

La chromatographie en phase gazeuse donne les mêmes indications que dans le cas précédent, quant à la nature des produits de la réaction.

L'équation [10] déjà donnée dans la partie bibliographique, rend donc globalement compte de la réaction :



b) - Réoxydation par le chlorure cuivrique.

L'utilisation du chlorure cuivrique comme réoxydant du palladium métallique modifie l'aspect cinétique et la nature des produits obtenus.

Les courbes d'absorption d'éthylène en fonction du temps font apparaître au début de la réaction une diminution rapide de la vitesse, qui se stabilise ensuite au delà de 25 % d'avancement (figure 5).

L'allure de la courbe obtenue laisse prévoir une influence spécifique du chlorure cuivrique sur la réaction, car si son rôle se limitait au maintien d'une concentration stationnaire en palladium divalent, la vitesse devrait être constante jusqu'à épuisement du réoxydant comme dans le cas de la parabenzoquinone.

En fait, l'analyse chromatographique des solutions permet de déceler la présence, à côté du diéthyl acétal normalement attendu, du β chloro-éthoxy-éthane (chloro-éther) : $Cl\,CH_2\,CH_2\,O\,C_2H_5$, dont l'identification est donnée dans la partie expérimentale.

La mesure simultanée des quantités molaires de chloro-éther formé et d'éthylène consommé au cours d'une expérience met en évidence une évolution rapide de la sélectivité. Sur la figure 6 , qui représente le résultat de ces mesures, la sélectivité est mesurée par la pente de la tangente à la courbe. L'origine des ordonnées pouvant être considérée comme un point expérimental, puisqu'il ne se forme pas de chloro-éther en l'absence d'éthylène, on constate que la sélectivité très élevée au début de la réaction, diminue rapidement et se stabilise à environ 25 %.

Cette évolution de la sélectivité suggère l'existence de deux processus parallèles pour l'oxydation de l'éthylène dans le milieu considéré. Le processus de formation du chloro-éther, fortement favorisé dans la solution de départ, serait ensuite freiné par certains des produits formés, ce qui rendrait au processus normal de formation du diéthyl acétal une importance relative plus grande. Parmi les produits formés, le chlorure cuivreux qui apparaît dans la phase de réoxydation du palladium semble être responsable de l'inhibition observée. La saturation initiale du milieu réactionnel par ce sel a en effet une influence très nette sur la sélectivité du chloro-éther qui se stabilise dès le départ à une valeur voisine de 25 à 30 % (courbe 2 de la figure 6).

Cette étude sommaire de l'oxydation de l'éthylène dans les solutions éthanoliques de $Pd\,Cl_2$ et $Cu\,Cl_2$ fait donc ressortir la complexité de ce système, dont l'étude ne saurait être abordée sans des renseignements plus précis sur la réaction normale en l'absence de chlorure cuivrique.

3.1.2. - Analyse cinétique des méthodes.

Sur la base de ce qui est connu quant à la réaction d'oxydation de l'éthylène par le chlorure de palladium dans l'eau, on a étudié dans ce travail l'influence sur la vitesse de cette réaction dans l'éthanol, de la concentration des différentes espèces réactives, catalytiques ou inhibitrices, à savoir : éthylène, palladium, chlorure, acide.

Le palladium est introduit dans la solution sous forme de $Pd\,Cl_2$. Outre $Pd\,Cl_2$, la source de chlorure est en général constituée par le chlorure de lithium. L'acidité de la solution provient soit de la réaction elle-même, soit de l'acide perchlorique préparé en milieu éthanolique par double décomposition entre le perchlorate de baryum et l'acide sulfurique anhydre (voir partie expérimentale 6.3) , soit de H Cl dissous dans la solution. Le plus souvent, on a maintenu la somme des concentrations en

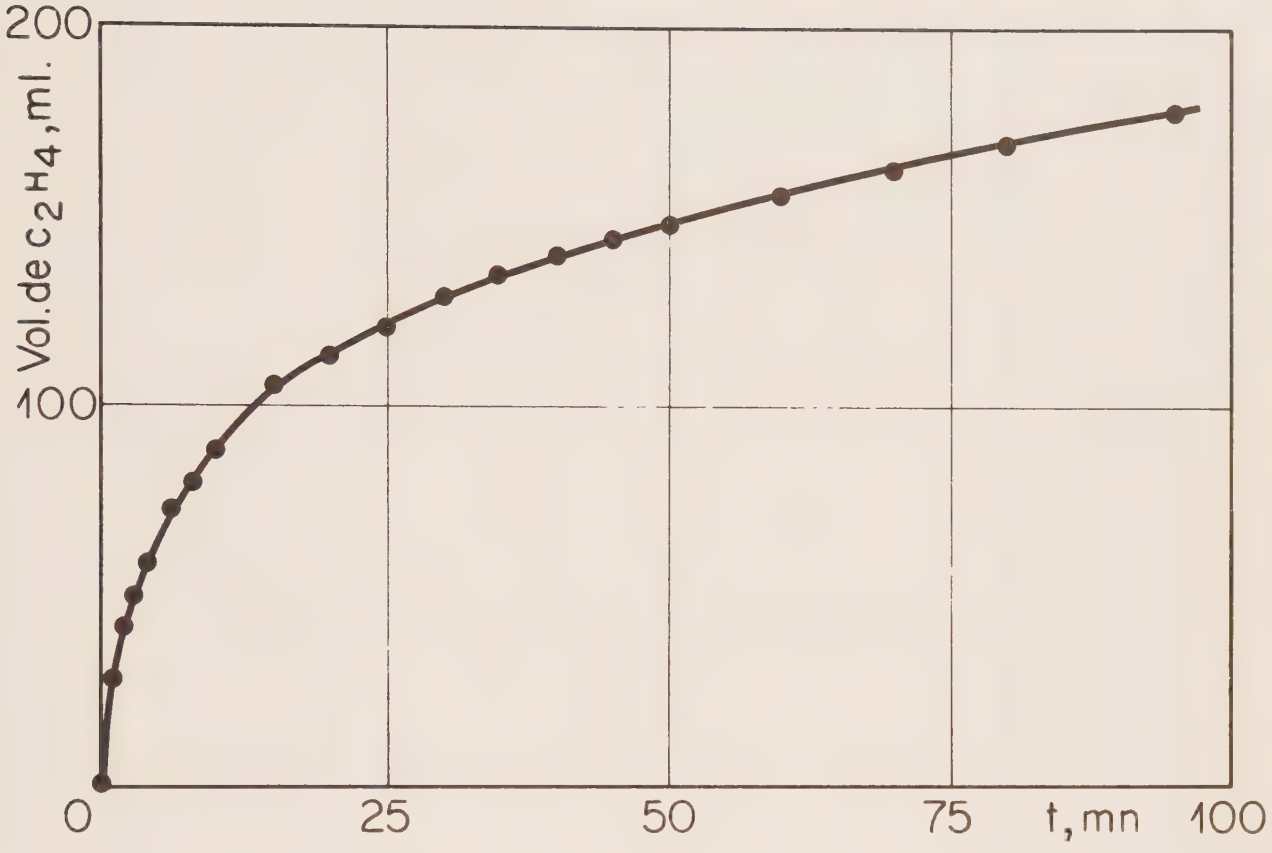


Fig. 5 – Absorption d'éthylène par une solution de $PdCl_2$, LiCl, et $CuCl_2$ en fonction du temps. Concentrations initiales en mol. l^{-1}: $PdCl_2 = 0{,}045$; $LiCl = 0{,}50$; $CuCl_2 = 2{,}0$; $p_{C_2H_4} = 425$ mm Hg ; température = 50,3 °C.

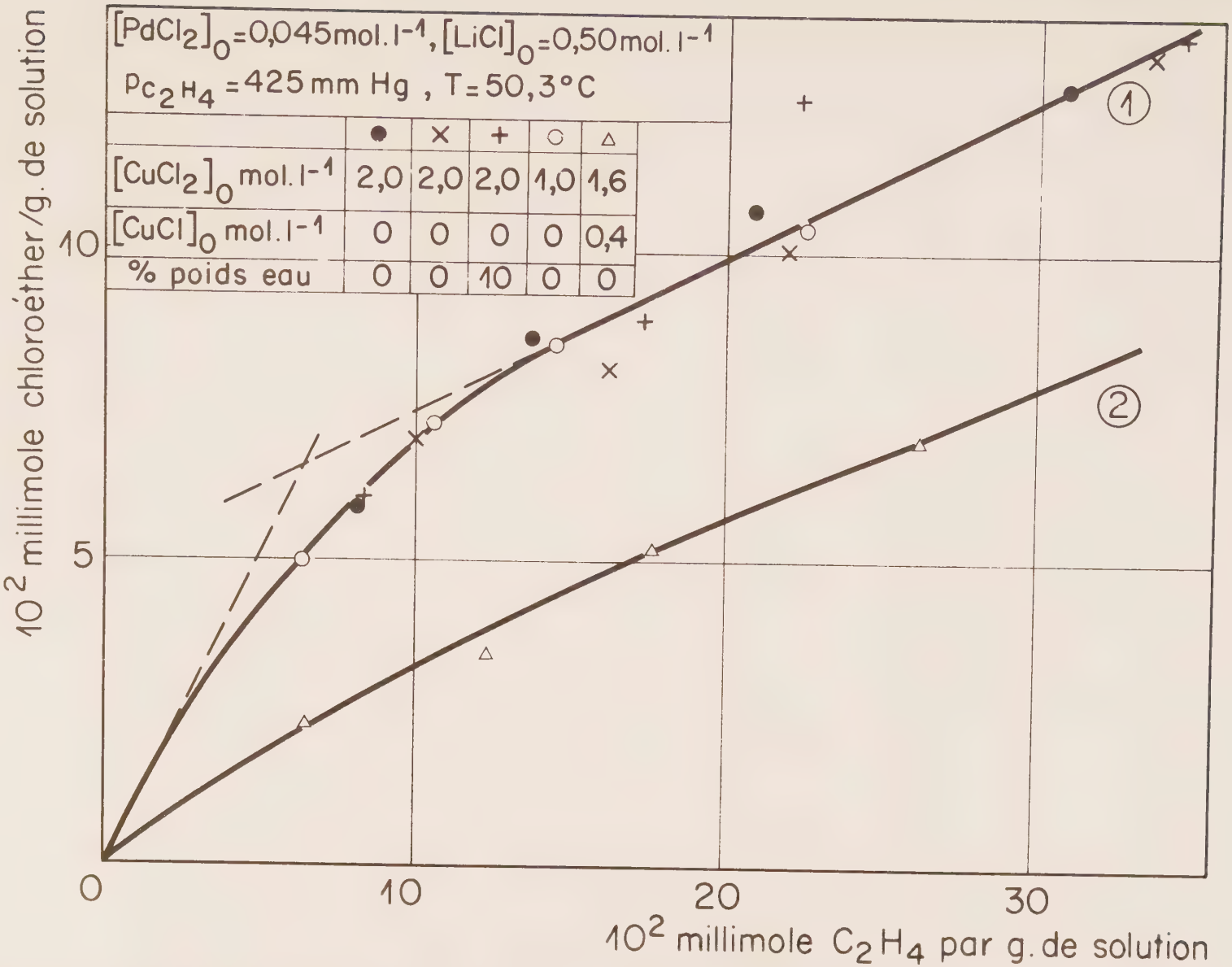


Fig. 6 - ① : Sélectivité de la réaction d'oxydation de l'éthylène par des solutions de $PdCl_2$, LiCl, $CuCl_2$. ② : Influence de CuCl sur cette sélectivité.

$LiCl$, $LiClO_4$, $HClO_4$ constante grâce à une addition adéquate de $LiClO_4$. En fait, il apparaîtra que ce dernier peut avoir une influence spécifique indirecte sur la cinétique de la réaction.

Selon que l'on opère en présence de réoxydant ou non, le réactif indicateur de vitesse sera : soit l'éthylène mesuré simplement d'après la variation de pression ou de volume gazeux, soit le palladium divalent dont la disparition sera suivie par la méthode spectrophotométrique décrite dans la partie expérimentale.

3.1.2.1.- Réaction stoechiométrique.

On a vu lors de la description des modes d'étude cinétique (voir 2.2.1), que l'addition d'azoture de sodium à une solution contenant des ions Pd^{++} entraîne la formation rapide du complexe $Pd(N_3)_4^{=}$ qui est très stable et présente un maximum d'absorption à 315 nm.

La courbe donnant l'absorption D du complexe en fonction du temps t équivaut donc, à un facteur constant près, à la courbe représentant la concentration en palladium divalent $[Pd^{++}]$ en fonction du temps. En effet :

$$D = \varepsilon . [Pd^{++}] . l \qquad 11$$

ε étant le coefficient d'extinction molaire et l la longueur du trajet de la lumière dans la solution.

Les coordinats du Pd^{++} avant complexation par l'azoture peuvent être des ions Cl^-, des molécules de solvant ou d'éthylène.

La réduction du palladium ayant pour effet de libérer des ions H^+ et Cl^-, pour isoler l'influence du palladium sur la cinétique de réaction, il a fallu mettre en oeuvre des concentrations initiales d'acide et de chlorure très supérieures à celle de $PdCl_2$.

Lorsque le système n'est pas ainsi dégénéré par rapport à ces deux variables, l'exploitation des résultats par la méthode classique d'intégration du modèle cinétique s'avère généralement difficile. On a donc préféré procéder, à l'inverse, par dérivation des courbes concentration - temps obtenues expérimentalement. La dérivation graphique étant fastidieuse et peu précise, on a utilisé la méthode numérique explicitée en annexe I, qui permet d'obtenir des relations vitesse - temps ou vitesse - concentration par traitement des résultats sur ordinateur.

3.1.2.2.- Réaction catalytique.

Le volume de la phase liquide n'est pas modifié et en présence de parabenzoquinone, les concentrations en palladium divalent, en acide et en chlorure sont stationnaires. On suit la consommation d'éthylène par mesure de la pression à volume constant, où seule, la concentration courante en éthylène varie, ou bien par mesure du volume gazeux à pression constante où les concentrations en palladium divalent, en acide, en chlorure et en éthylène sont constantes.

3.2.- Influence de l'éthylène.

La meilleure façon de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à l'éthylène est d'opérer à pression variable et à volume constant, à condition toutefois, que la vitesse ne soit pas affectée par les variables autres que la concentration de l'oléfine dans la phase liquide.

De telles conditions peuvent être obtenues en utilisant un réoxydant du palladium suffisamment efficace pour maintenir ce métal en quasi-totalité sous forme oxydée durant toute l'expérience, de telle sorte que les concentrations en Pd^{++} , Cl^- , H^+, restent stationnaires dans le milieu.

Avant de déterminer l'ordre par rapport à l'éthylène, on a donc examiné dans quelle mesure l'emploi de la parabenzoquinone comme réoxydant du palladium permet de réaliser ces conditions expérimentales.

3.2.1.- Rôle de la parabenzoquinone.

Dans le cas de l'oxydation de l'éthylène par $PdCl_2$ dans l'eau, MOISEEV (17) a montré, que ni la parabenzoquinone, ni l'hydroquinone ne réagissent avec l'éthylène, le $PdCl_2$ ou l'acétaldéhyde formé. Le potentiel rédox de ce système est quasiment indépendant des concentrations en $PdCl_2$ et en oléfine (13) .

Il convient toutefois de signaler, qu'en règle générale, MOISEEV a opéré avec des concentrations en parabenzoquinone au maximum égales à 0,1 mole par litre.

Il arrive à la même conclusion dans le cas de l'oxydation de l'éthylène dans l'acide acétique (34) , et NINOMIYA, SATO, et SHIBA confirment ce résultat (36) .

Dans le présent travail, l'influence de la parabenzoquinone a été étudiée par la mesure du volume d'éthylène absorbé à pression constante.

3.2.1.1.- Influence de la parabenzoquinone en cinétique initiale.

Toutes choses égales par ailleurs, on a remarqué que la vitesse de réaction décroît à peu près linéairement avec une augmentation de la concentration initiale en quinone (figure 7). On a opéré avec des concentrations allant jusqu'à 0,8 mole par litre.

Cette décroissance ne peut être attribuée à la variation du coefficient de HENRY, car ce dernier varie faiblement avec la concentration en quinone.

En effet, comme nous le montrerons plus loin, (figure 11) ce coefficient diminue de 1,5 % lorsque la concentration en quinone passe de 0 à 0,4 mole par litre, alors qu'en cinétique initiale, la vitesse diminue de 17 % et de 31 % respectivement dans les deux cas donnés sur la figure 7.

3.2.1.2.- Influence de la parabenzoquinone en cinétique courante.

Ce facteur est difficile à isoler puisque corrélativement à la réduction de la parabenzoquinone, il se forme de l'hydroquinone.

Les résultats obtenus montrent que l'absorption d'éthylène est à peu près linéaire (figure 8), mis à part une courbure initiale jusqu'à un avancement non négligeable, qui n'apparaît pas sur la figure 8, mais se manifeste dans les milieux contenant de faibles concentrations en chlorure de lithium (inférieures à 0,1 mole par litre environ) (Figure 9).

Après cette variation initiale la vitesse de la réaction peut être considérée comme constante, bien que l'utilisation de concentrations élevées de parabenzoquinone permette de déceler une légère augmentation de la vitesse entre le début et la fin de l'expérience.

Cette augmentation est toutefois bien inférieure à ce que l'on pourrait attendre de l'épuisement de la parabenzoquinone en se référant aux résultats de la figure 7, obtenus en cinétique initiale.

On est ainsi amené à supposer que l'hydroquinone formée exerce sur la vitesse de réaction un effet inhibiteur comparable à celui de la parabenzoquinone, de telle sorte que, leur concentration totale restant constante, l'effet global reste lui même à peu près constant au cours de l'expérience.

En cinétique initiale, des chercheurs japonais (57) ont observé le même phénomène. Ils attribuent cette diminution de vitesse à une désactivation par "coordination de la quinone sur le complexe palladeux".

Comme en cinétique courante la vitesse varie peu, il est possible que l'hydroquinone ait un effet voisin de désactivation. Mais pour aller plus avant dans une explication de ces résultats, il faudrait effectuer une étude plus approfondie.

En conclusion, les résultats de cette étude de l'influence de la parabenzoquinone et de l'hydroquinone montrent que l'ordre par rapport à l'éthylène peut être déterminé par la mesure de l'absorption d'éthylène à volume constant, à condition toutefois de se placer à des degrés d'avancement de la réaction tels que l'évolution de la phase liquide n'ait qu'une influence secondaire sur la vitesse de la réaction.

Dans la suite de l'étude de la réaction catalytique, on a le plus souvent opéré avec une concentration de 0,245 mole de parabenzoquinone par litre de solution, de telle sorte que la variation de vitesse à pression d'éthylène constante soit négligeable durant toute la réaction.

3.2.2. - Ordre par rapport à l'éthylène

On a utilisé une concentration en chlorure de palladium égale à 2,2 millimoles par litre, et des concentrations en chlorure de lithium tout d'abord supérieures à 100 millimoles par litre, ainsi que l'on fait MOISEEV (13) et HENRY (32). On obtient des courbes $p_{C_2H_4} = f$ (temps) dont la transformée logarithmique est linéaire jusqu'à des avancements supérieurs à 80 %, par rapport à la pression d'éthylène, que ce soit en début d'expérience, ou après la réduction d'une partie de la quinone, si la concentration initiale en réoxydant permet de réaliser plusieurs expériences successives.

Etant donné les volumes des phases liquide et gazeuse contenues dans le réacteur, une expérience de détermination de la courbe pression-temps consomme environ 5,7 millimoles de quinone sur les 26 présentes initialement.

Au contraire, pour des concentrations en chlorure de lithium inférieures à 100 millimoles par litre, l'ordre un par rapport à l'éthylène, comme on pouvait s'y attendre d'après ce qui précède (voir 3.2.1.2) ne peut être observé que si l'on mesure l'évolution de la pression d'éthylène à des valeurs appréciables du taux d'avancement de la réaction. En effet, au début de la réaction, la transformée d'ordre un de la courbe $p_{C_2H_4} = f$ (temps) n'est pas linéaire, puisque l'influence de l'évolution du milieu réactionnel liquide, mise en évidence précédemment se superpose ici à l'effet de la variation de pression d'éthylène.

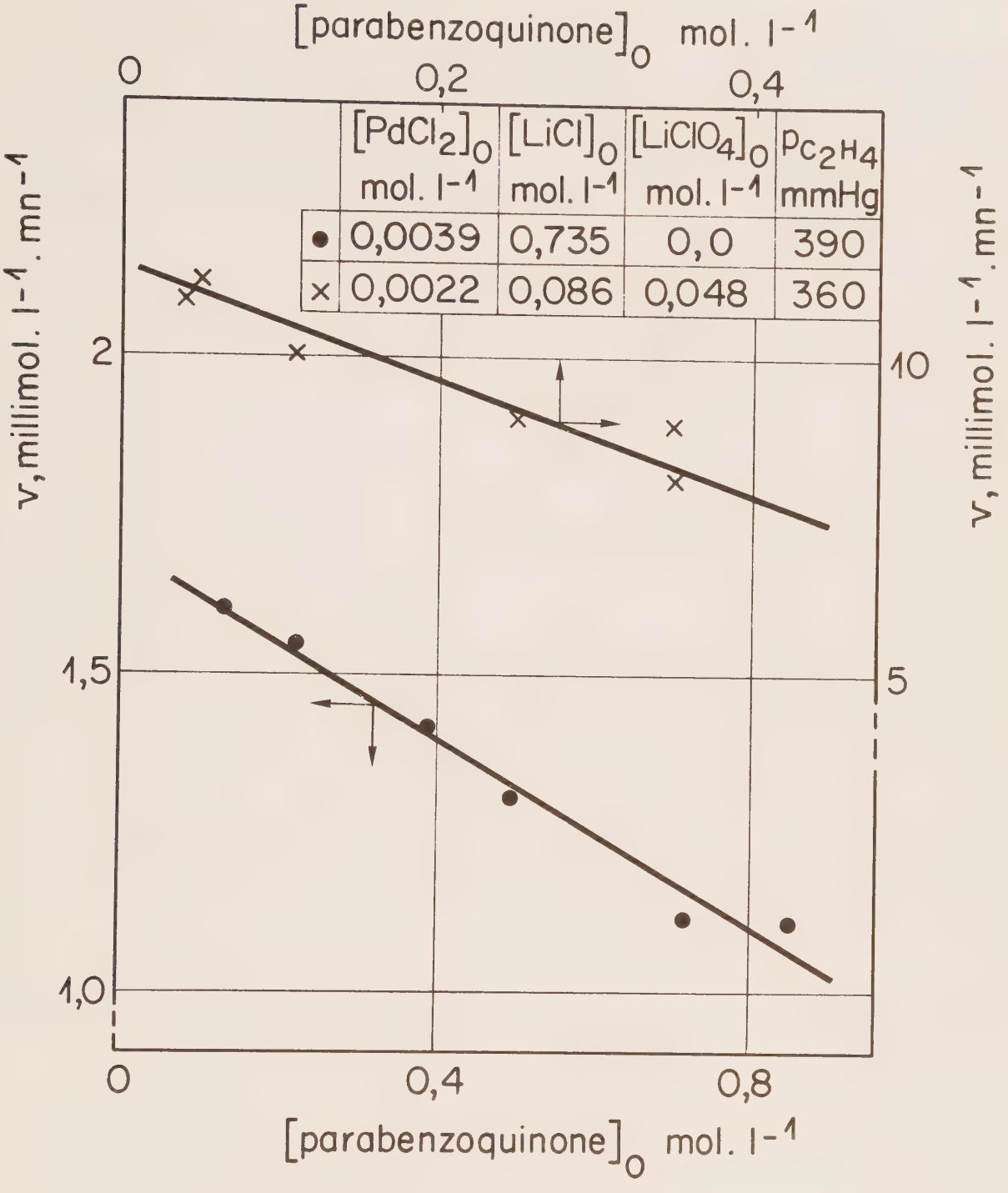


Fig. 7 - Réaction catalytique. Influence de la concentration en parabenzoquinone sur la vitesse initiale.

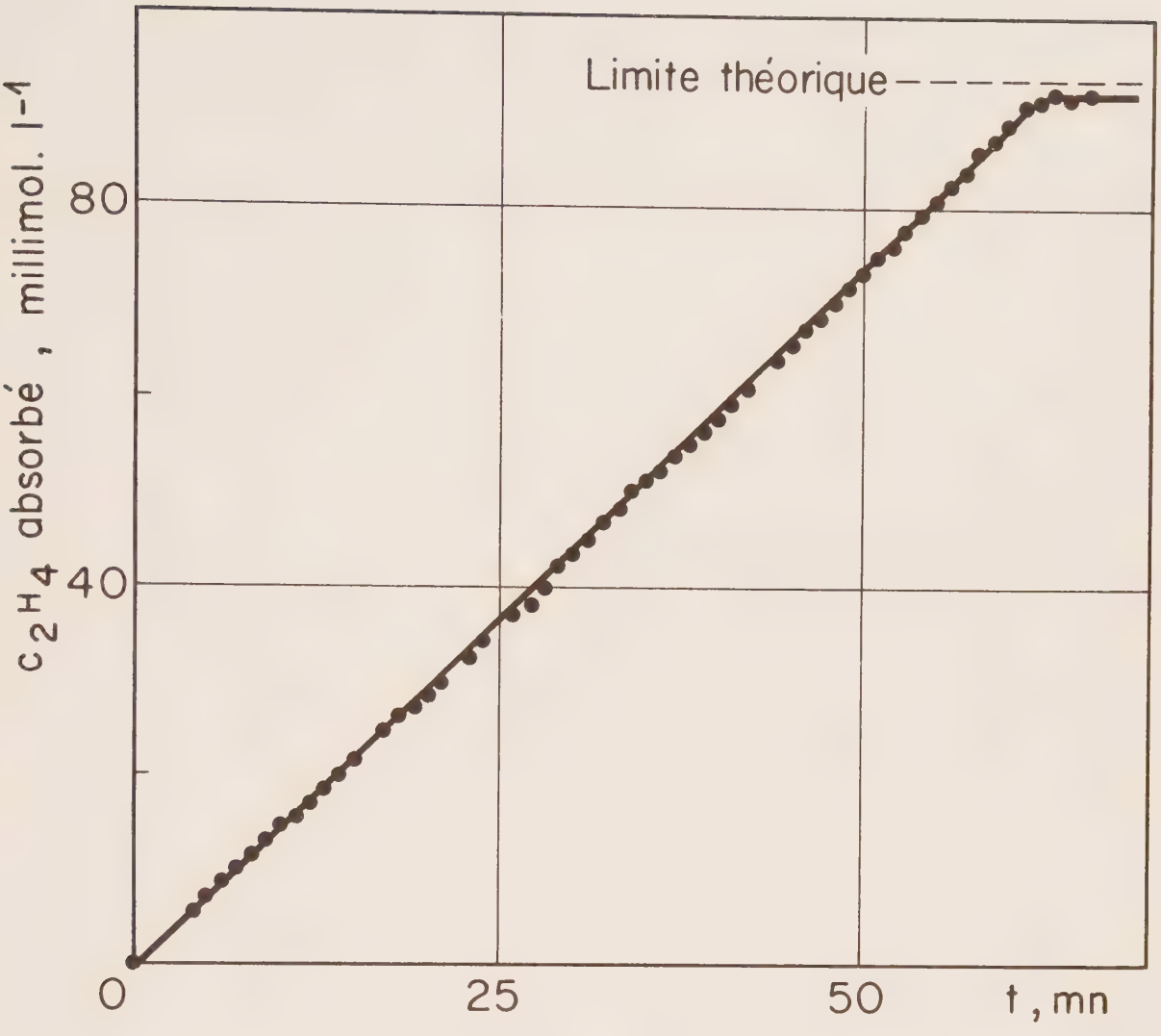


Fig. 8 _ Absorption d'éthylène en fonction du temps dans le cas de la réaction catalytique. Concentrations en mol. l^{-1}: $PdCl_2 = 0{,}0039$; $LiCl = 0{,}736$; parabenzoquinone = 0,0905 ; $p_{C_2H_4} = 385$ mm Hg.

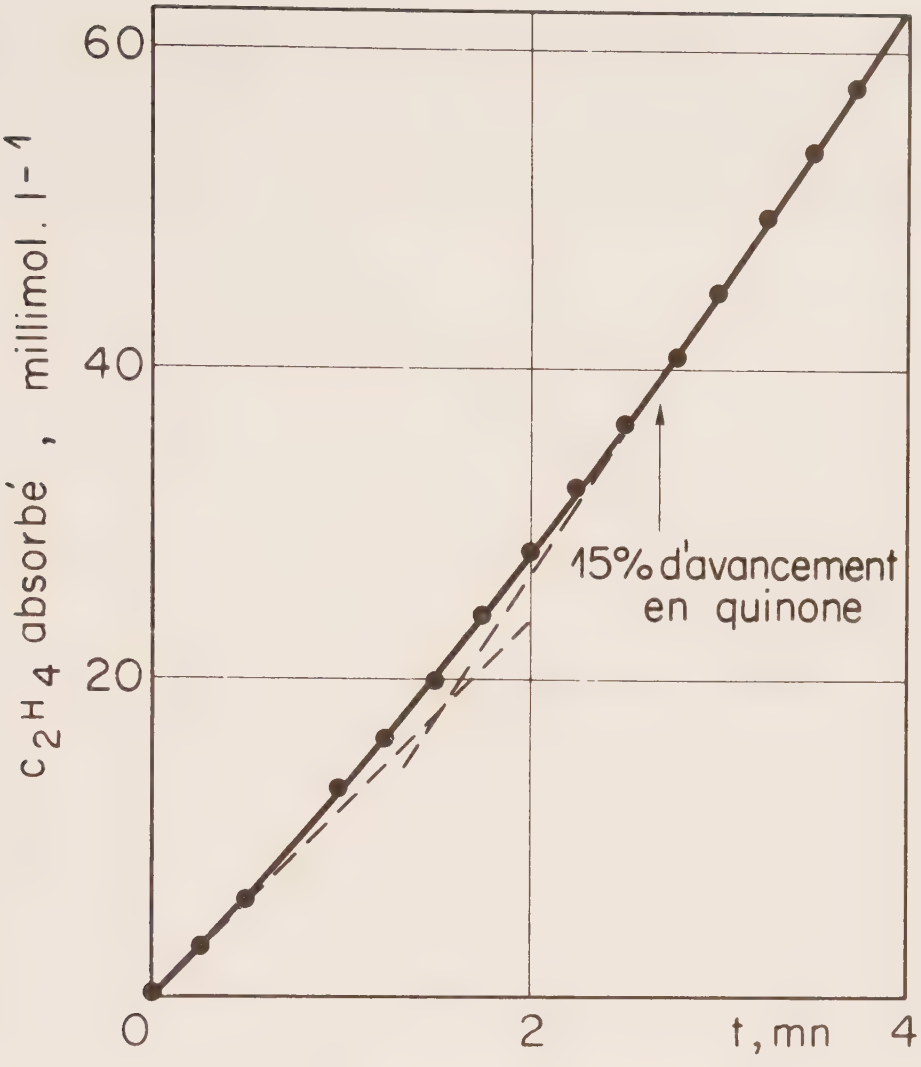


Fig. 9 _ Absorption d'éthylène en fonction du temps dans le cas de la réaction catalytique, avec $[LiCl]_0$ faible. Concentrations en mol. l^{-1}: $PdCl_2$=0,0022; LiCl = 0,0384; $LiClO_4$ = 0,040; quinone = 0,245; $p_{C_2H_4}$ = 345 mm Hg.

Dans l'état actuel de l'étude, ce comportement initial de la réaction ne peut être interprété avec certitude.

Dans le cas de fortes concentrations en chlorure, les résultats sont illustrés par un exemple dans le tableau III et la figure 10.

Un deuxième passage pression-temps effectué sur l'exemple de la figure 10 donne une pente identique en représentation logarithmique (à 4% près).

TABLEAU III

Réaction catalytique

Ordre par rapport à l'éthylène

Concentrations initiales en mol.l^{-1} : $PdCl_2$ = 0,0022

LiCl = 0,244 , parabenzoquinone = 0,245

Temps (mn.)	$p_{C_2H_4}$ (mm Hg)	$\log_{10} p_{C_2H_4}$
0	350,5	2,544
1	322	507
2	299,5	476
3	279	446
4	259	413
5	241	382
6	221,5	345
7	204,5	311
8	189	277
9	173,5	239
10	159,5	203
11	147	167
12	135	130
13	128,5	109
14	116,5	066
15	107,5	032
17	92	1,964
19	78	892
21	65,5	816
23	56,5	752
25	49,5	694
27	43,5	639
30	36,5	562
34	29,5	470
39	23,5	371
44	21	322
55	17	230

$$k_{exp} = 2,303 \cdot \frac{0,68}{20} = 0,078$$

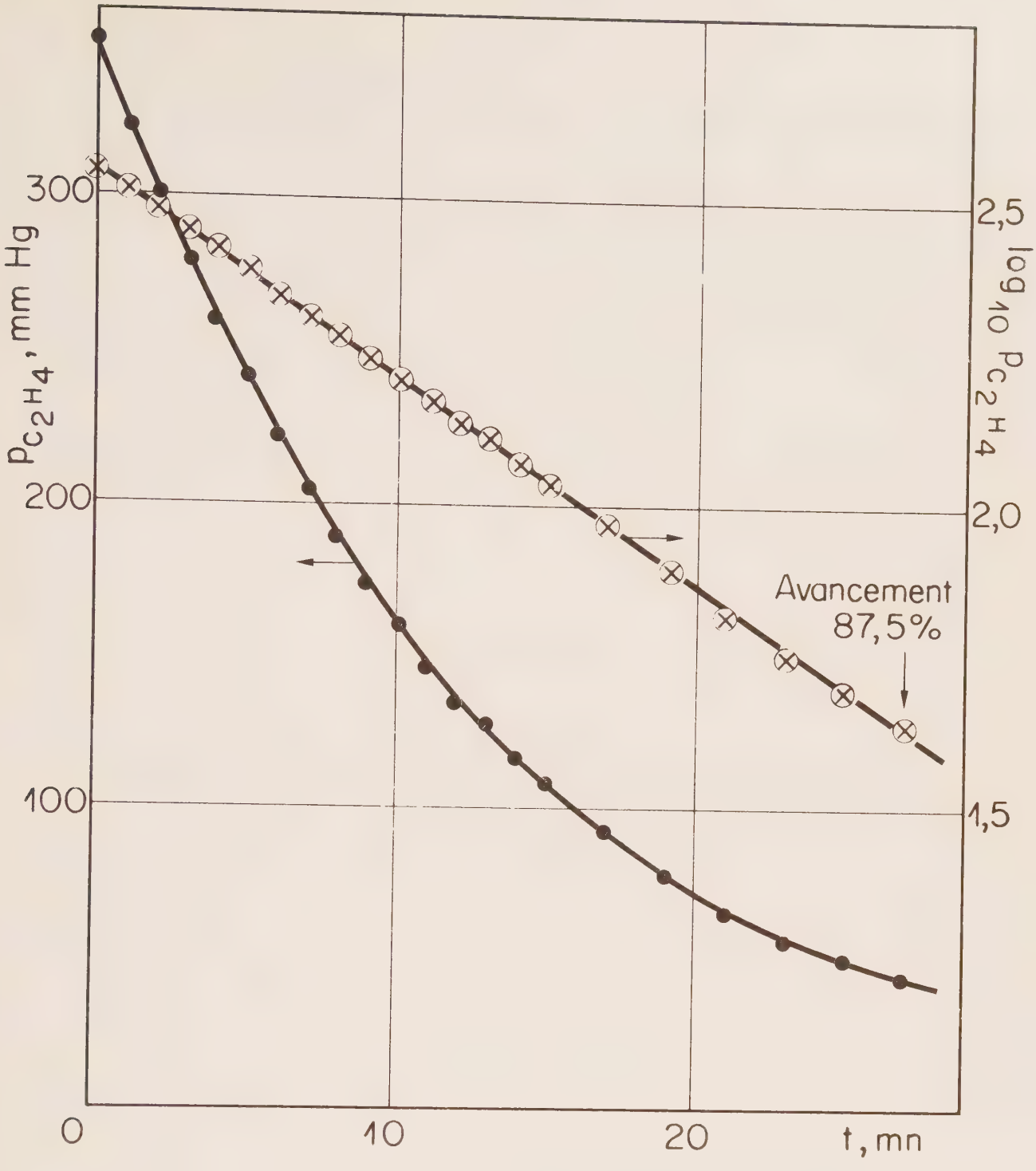


Fig. 10 _ Réaction catalytique . Ordre par rapport à l'éthylène. Concentrations en mol. l^{-1}: $PdCl_2$ = 0,0022 ; LiCl = 0,244 ; parabenzoquinone = 0,245 .

Cette transformée linéaire correspond à un ordre un par rapport à la pression d'éthylène, c'est-à-dire à l'équation intégrée suivante :

$$\log p_{C_2H_4} = \log (p_{C_2H_4})_o - \frac{k_{exp.}}{2,303} t$$

Dans cette expression, $k_{exp.}$ est la constante d'ordre un par rapport à la pression d'éthylène, $(p_{C_2H_4})_o$ la pression initiale d'éthylène et $p_{C_2H_4}$ la pression d'éthylène à un instant t quelconque.

Le tableau IV donne quelques valeurs de $k_{exp.}$ pour diverses concentrations en Li Cl.

TABLEAU IV

Réaction catalytique

Valeurs de $k_{exp.}$ obtenues au premier passage pression-temps pour les fortes concentrations en Li Cl

$[PdCl_2]_o = 0,0022$ mole.l^{-1} $[\text{quinone}]_o = 0,245$ mole.l^{-1}

$(p_{C_2H_4})_o \# 350$ mm Hg

$[LiClO_4]_o$ mole.l^{-1}	0,033	0,0	0,0	0,0
$[LiCl]_o$ mole.l^{-1}	0,107	0,140	0,244	0,358
$k_{exp.}$ mn^{-1}	0,205	0,130	0,078	0,043

Pour des concentrations inférieures à 0,1 mole par litre en Li Cl, on a mesuré $k_{exp.}$ à un avancement suffisant pour obtenir une bonne linéarité en représentation logarithmique. Le tableau suivant donne quelques valeurs de $k_{exp.}$ pour ces faibles concentrations en Li Cl.

TABLEAU V

Réaction catalytique

Valeurs de $k_{exp.}$ obtenues au second passage pression-temps pour de faibles concentrations en Li Cl

$\left[Pd\,Cl_2\right]_o = 0,0022$ mole.l^{-1} $\qquad$ $\left[\text{quinone}\right]_o = 0,245$ mole.l^{-1}

$\left(^{p}C_2H_4\right)_o$ # 350 mm Hg

$\left[Li\,Cl\,O_4\right]_o$ mole.l^{-1}	0,122	0,0	0,112	0,102	0,0	0,087	0,073
$\left[Li\,Cl\right]_o$ mole.l^{-1}	0,018	0,019	0,033	0,040	0,055	0,058	0,068
$k_{exp.}$ mn^{-1}	0,87	0,69	0,56	0,46	0,43	0,33	0,27

Cette étude permet donc de conclure à un ordre un par rapport à la pression d'éthylène.

Il convient maintenant de préciser la signification des constantes de vitesse d'ordre un ainsi déterminées.

Adoptons tout d'abord les notations suivantes :

t = temps en minutes.

$\left[C_2H_4\right]$ = concentration d'éthylène en phase liquide en moles par litre.

$v = -\dfrac{d\left[Pd^{++}\right]}{dt}$ = vitesse de la réaction en moles par litre et par minute.

N = nombre total de moles d'éthylène en phase gazeuse et en phase liquide.

V_g = volume de la phase gazeuse en litres.

V = volume de la phase liquide en litres.

$k_{C_2H_4}$ = constante d'ordre supposé égal à un par rapport à l'éthylène en phase liquide, en minute $^{-1}$.

$p_{C_2H_4}$ = pression partielle d'éthylène en millimètres de mercure.

h = coefficient de la loi de HENRY, en moles par litre et par millimètre de mercure.

Comme la réaction est localisée en phase liquide, dans le cadre des hypothèses précédentes la vitesse de consommation d'éthylène répond à l'équation suivante :

$$v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} = k_{C_2H_4} \cdot \left[C_2H_4\right]$$

La concentration de l'éthylène dans la phase liquide et sa pression dans la phase gazeuse sont liées par la loi de HENRY, que nous pouvons écrire sous la forme :

$$\left[C_2H_4\right] = h \cdot p_{C_2H_4}$$

Il vient alors :

$$v = -\frac{1}{V}\frac{dN}{dt} = k_{C_2H_4} \cdot h \cdot p_{C_2H_4} = k'_{C_2H_4} \cdot p_{C_2H_4}$$

en posant $k'_{C_2H_4} = h \cdot k_{C_2H_4}$

Pour pouvoir intégrer cette expression, il faut expliciter dN en fonction de dp, en écrivant le bilan molaire d'éthylène.

$$dN = \frac{V_g}{RT}\, dp_{C_2H_4} + V \cdot d\left[C_2H_4\right]$$

R étant la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Si $\frac{V_g}{V} = r$, on obtient :

$$v = -\left(\frac{r}{RT} + h\right)\frac{dp_{C_2H_4}}{dt} = k'_{C_2H_4} \cdot p_{C_2H_4}$$

La constante expérimentale d'ordre un déterminée par mesure de la pression d'éthylène à volume constant peut alors s'écrire :

$$k_{exp.} = \frac{k'_{C_2H_4}}{\frac{r}{RT} + h} = \frac{k_{C_2H_4}}{1 + \frac{r}{h\,R\,t}}$$

A composition de la phase liquide et volumes invariables, h et r restent constants de sorte que $k_{exp.}$ est effectivement une constante et que l'ordre un établi est significatif.

Les mesures de la vitesse à pression constante donnent $k'_{C_2H_4}$ et on peut en déduire la valeur de h tiré de la relation précédente selon :

$$h = \frac{k'_{C_2H_4}}{k_{exp.}} - \frac{r}{RT}$$

Or, avant d'introduire le chlorure de palladium dans les solutions, on a mesuré la quantité d'éthylène dissoute dans la solution, ce qui donne une mesure directe de h. Pour ce faire, on a opéré avec l'appareillage à agitation pendulaire, selon le mode opératoire indiqué en 2.2. Connaissant les volumes liquide et gazeux dans le réacteur et celui des tubes calibrés reliant le réacteur au manomètre, on a pu aisément calculer h à partir de la mesure du volume d'éthylène absorbé.

La comparaison des valeurs du h cinétique et du h mesuré est bonne pour les expériences effectuées en présence de fortes concentrations en chlorure de lithium. Par contre, pour les faibles concentrations en chlorure, le rapport $\frac{h\ \text{mesuré}}{h\ \text{cinétique}}$ est supérieur à l'unité.

Cet écart est probablement lié aux phénomènes diffusionnels qui interviennent dans les milieux de faibles concentrations en chlorure, pour limiter la vitesse de la réaction qui tend à devenir très élevée, en particulier lorsqu'on opère à pression constante, ce qui conduit à une valeur du h cinétique trop faible.

Dans la suite de ce travail, on va examiner l'influence des différents paramètres tels que les concentrations en Li Cl, $HClO_4$, $LiClO_4$ sur la vitesse de réaction, en opérant toujours à pression constante d'éthylène. Préalablement, il convient donc d'étudier l'évolution du coefficient de la loi de HENRY en fonction de ces divers paramètres, afin de connaître la concentration d'éthylène dans la solution et d'exploiter plus facilement les résultats.

3.2.3. - Influence des concentrations en Li Cl, $HClO_4$, $LiClO_4$, et parabenzoquinone sur le coefficient h.

L'influence de chacun de ces composés a été étudiée séparément. Une bonne reproductibilité a été obtenue, compte tenu de la difficulté d'une telle détermination. Les résultats sont finalement regroupés sur la figure 11. On n'y a pas représenté les points expérimentaux pour des raisons de clarté.

On a vérifié, pour une solution contenant à la fois du chlorure de lithium et du perchlorate de lithium, que la valeur du coefficient h déterminée expérimentalement est en bon accord avec celle obtenue par interpolation linéaire entre les valeurs de h correspondant aux solutions contenant soit du chlorure, soit du perchlorate de lithium à la concentration totale des deux sels, et déterminées d'après la figure 11. De même, des mesures effectuées sur des solutions contenant de l'acide perchlorique en plus des deux sels précédents, donnent des valeurs de h qui sont en accord avec celles qui peuvent être estimées à partir de la figure 11.

Finalement, cette figure indique que si on maintient la somme des concentrations en Li Cl, $LiClO_4$, et $HClO_4$ constante, tout en variant les proportions de ces trois composés, la valeur de h ne varie pas beaucoup, surtout pour les faibles valeurs de cette somme. Par contre, si on ajoute un des trois produits sans diminuer complémentairement la concentration d'un autre, le coefficient h peut varier de façon importante.

3.3. - Influence de la concentration en chlorure de palladium.

3.3.1. - Réaction stoechiométrique.

Cette étude a été réalisée selon le mode opératoire décrit en 2.2.1. Cependant, on a vérifié que le fait d'introduire le chlorure de palladium avant l'éthylène, l'admission de ce dernier déterminant alors le démarrage de la réaction, ne modifie pas la cinétique.

Pour des concentrations initiales en acide et en chlorure suffisamment grandes, l'évolution de la vitesse est due essentiellement à la variation de concentration du chlorure de palladium et on a obtenu un ordre un courant par rapport à celle-ci.

La figure 12 en est une parfaite illustration.

En effet, la relation [11] permet d'écrire :

$$\log \frac{Do}{D} = \log \frac{[Pd^{++}]_o}{[Pd^{++}]}$$

l'indice zéro se rapportant à l'instant initial, et l'absence d'indice à un instant t quelconque.

La linéarité obtenue en représentation $\log \frac{Do}{D} = f(t)$ implique bien :

$$- \frac{d\left[Pd^{++}\right]}{dt} = k_{Pd\,Cl_2} \cdot \left[Pd^{++}\right]$$

$k_{Pd\,Cl_2}$ étant la constante d'ordre un par rapport au chlorure de palladium.

On voit sur l'exemple donné ici, que l'ordre un est respecté jusqu'à un avancement de 94 % au moins.

On vérifie également l'ordre un par rapport au palladium dans le cas de solutions réactionnelles initialement neutres en étudiant deux expériences pour lesquelles les concentrations en $Pd\,Cl_2$ sont différentes.

On sait que la réduction d'un ion Pd^{++} en Pd° s'accompagne de la libération de deux ions H^+. En admettant un ordre moins un par rapport à l'acide en cinétique courante (ce qui sera vérifié par la suite dans le cas de fortes concentrations initiales en Li Cl, voir 3.4.2.2 c et équation 36), on peut écrire :

$$v = - \frac{d\left[Pd\,Cl_2\right]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \frac{\left[Pd\,Cl_2\right]_o - x}{2x} \qquad [12]$$

k étant une constante de vitesse, $\left[Pd\,Cl_2\right]_o$ la concentration initiale en chlorure de palladium et x la concentration courante en Pd°.

L'intégration de l'expression précédente donne :

$$2\left[Pd\,Cl_2\right]_o \cdot \ln \frac{\left[Pd\,Cl_2\right]_o}{\left[Pd\,Cl_2\right]} + 2\left[Pd\,Cl_2\right] - 2\left[Pd\,Cl_2\right]_o = kt$$

Ceci nous permet de déterminer k à partir des résultats expérimentaux.

Les deux expériences dont les conditions sont décrites dans le tableau VI, montrent que la valeur de k ainsi calculée ne dépend pratiquement pas de la concentration initiale en $Pd\,Cl_2$.

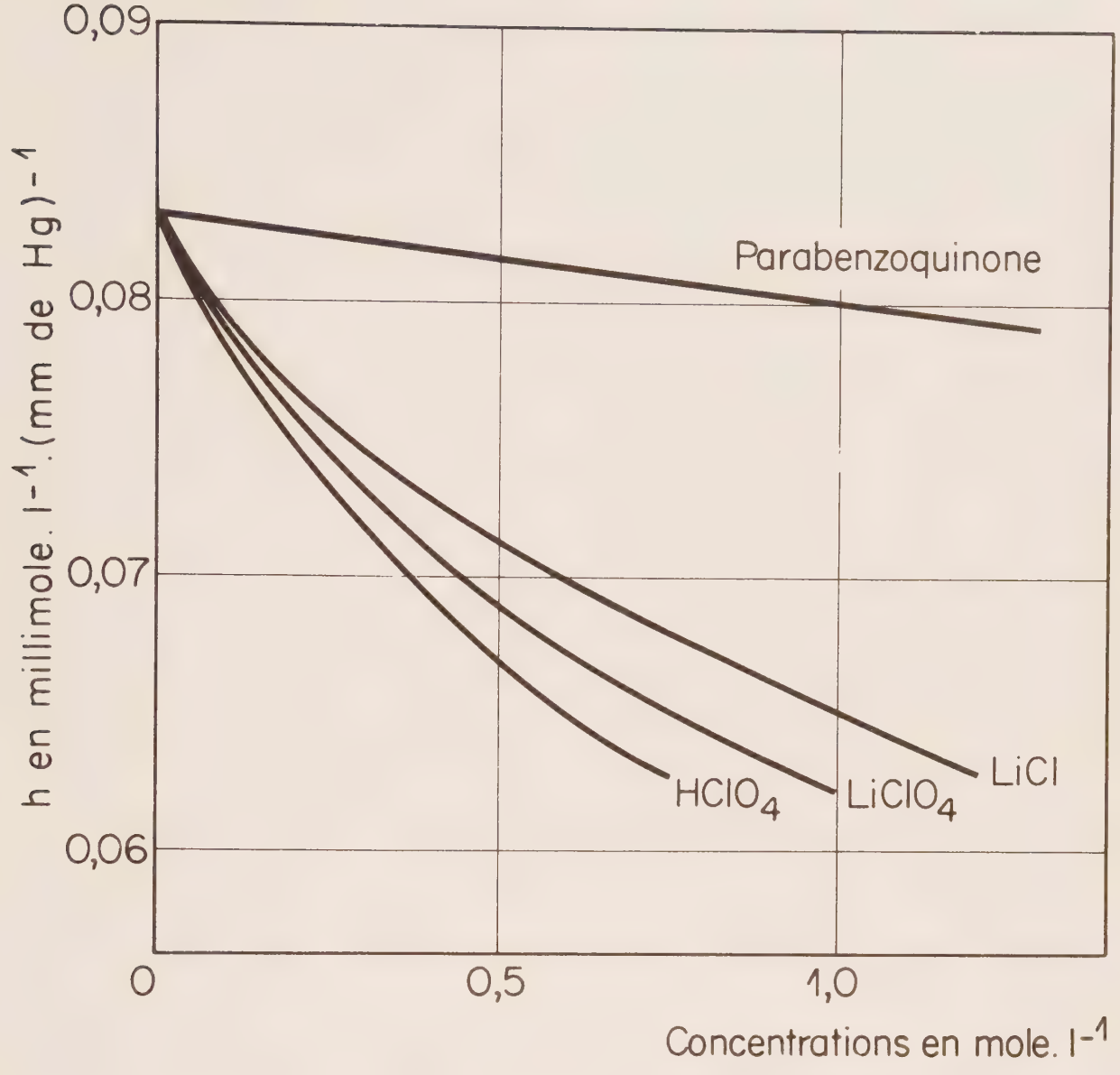


Fig. 11 _ Variation du coefficient h de la loi de HENRY avec la concentration en LiCl, $LiClO_4$, $HClO_4$ et parabenzoquinone.

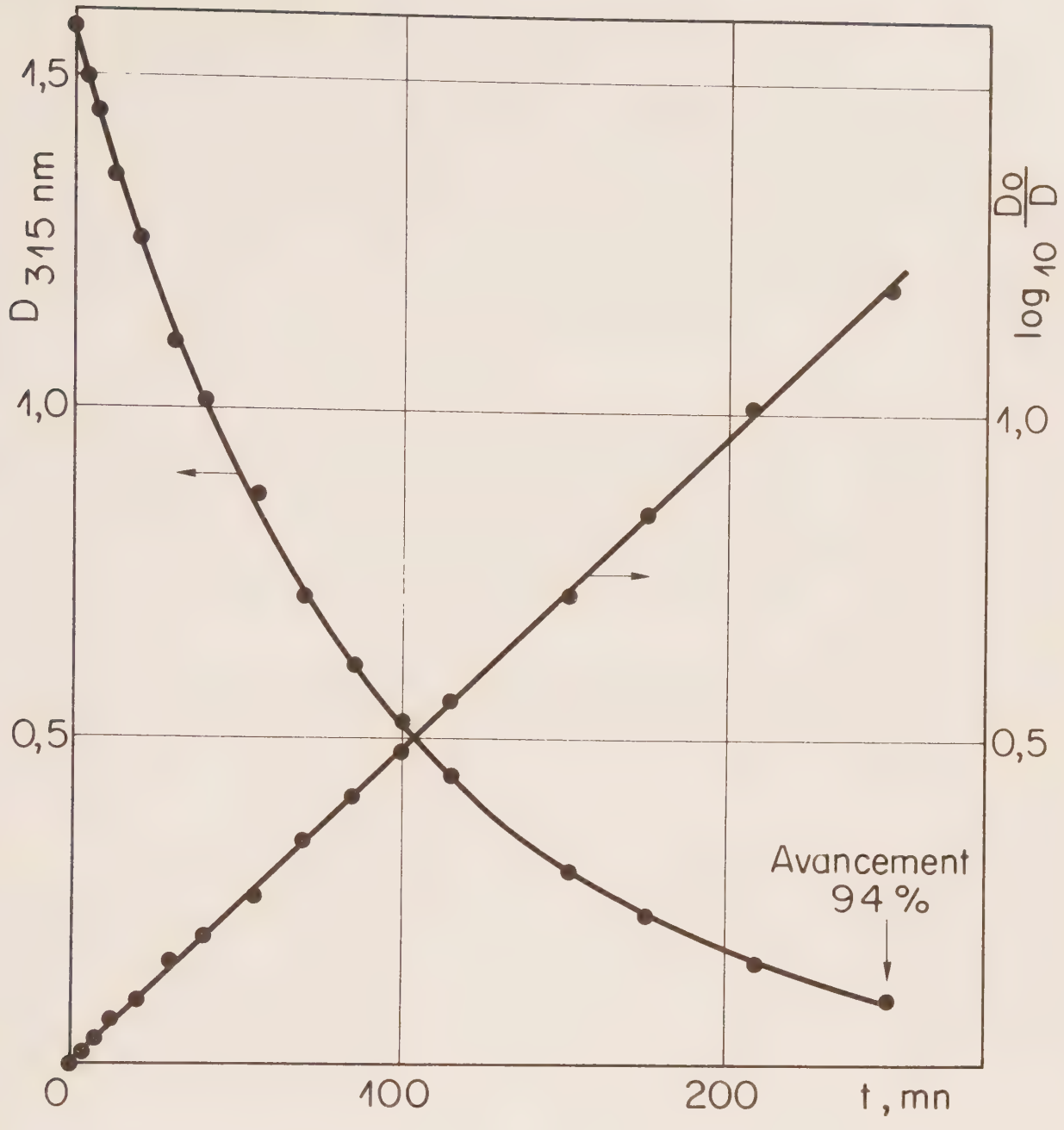


Fig. 12 _ Réaction stœchiométrique dans le cas de fortes concentrations en LiCl et en $HClO_4$ _ Ordre par rapport au $PdCl_2$. Concentrations initiales en mol. l^{-1} : $PdCl_2$ = 0,0089 ; LiCl = 0,104 ; $HClO_4$ = 0,304 ; $LiClO_4$ = 0,194 ; $p_{C_2H_4}$ = 381 mm de mercure .

TABLEAU VI

Réaction stoechiométrique

Valeurs de la constante k de l'équation [12] pour deux concentrations initiales différentes en $Pd\,Cl_2$

$[Li\,Cl]_o$ = 0,252 mole.litre^{-1} $[Li\,Cl\,O_4]_o$ = 0,35 mole.litre^{-1}

$p_{C_2H_4}$ = 390 mm de mercure.

$[Pd\,Cl_2]_o$ mole.l^{-1}	0,0086	0,0193
k x 10^3 en mole.l^{-1} mn^{-1}	0,38	0,36

Ceci confirme donc l'existence d'un ordre un par rapport à $Pd\,Cl_2$ et de manière anticipée l'ordre moins un par rapport à l'acide.

3.3.2.- Réaction catalytique.

En présence de parabenzoquinone, on a réalisé deux séries d'expériences avec deux concentrations initiales différentes en chlorure de lithium, mais sans acide ni perchlorate (figure 13). La concentration en chlorure de palladium varie de 1,5 à 11,5 millimoles par litre. La pression d'éthylène a été maintenue constante et on peut admettre que l'addition de faibles quantités de sel de palladium ne modifie pas la solubilité de l'éthylène. Ainsi, le coefficient h de la loi de HENRY reste constant dans chaque série, bien que légèrement différent d'une série à l'autre.

La vitesse d'absorption de l'éthylène mesurée pour chaque concentration de $Pd\,Cl_2$ reste constante, dans chaque expérience, durant l'équivalent de plusieurs dizaines de réoxydations successives de tout le palladium présent. Compte tenu de la concentration relativement forte en parabenzoquinone et des faibles vitesses d'absorption, on n'a pas poursuivi toutes les expériences jusqu'à la réduction complète de la parabenzoquinone. Cependant, quand cela a été fait, on a trouvé que l'éthylène consommé est équivalent à la somme des quantités de parabenzoquinone et de $Pd\,Cl_2$ présentes.

En vérifiant sur la figure 13 la relation linéaire :

$$v = k_{Pd\,Cl_2} \cdot [Pd\,Cl_2]_o$$

on prouve l'ordre un par rapport au $PdCl_2$ dans le domaine de concentration étudié.

Pour la suite de l'étude, on s'est toujours placé à des concentrations du même ordre.

3.4. - Influence de la concentration en acide perchlorique, en chlorure de lithium et en acide chlorhydrique.

3.4.1. - Mode d'étude.

Après avoir montré dans la partie précédente que l'on peut admettre l'ordre un par rapport à l'éthylène et au chlorure de palladium, on examine maintenant l'influence de $HClO_4$, LiCl et HCl sur la vitesse de la réaction.

Lorsque la réaction a lieu dans l'eau, ces trois produits sont totalement dissociés et ils agissent essentiellement par les concentrations en H^+ et Cl^-, qu'ils introduisent dans la solution. Dans les solutions éthanoliques, les dissociations sont beaucoup moins avancées, et il y a lieu d'en tenir compte.

Les figures 14, 15, et 16 montrent que dans le cas de la réaction stoechiométrique, une augmentation de la concentration en $HClO_4$ ou en LiCl entraîne une diminution de la vitesse de la réaction. Ces deux produits inhibent donc la réaction.

De même, la figure 17 montre l'inhibition due à LiCl dans le cas de la réaction catalytique. L'influence de l'acide perchlorique n'a pu être déterminée dans ce cas ; on en trouvera les raisons dans le 3.4.2. et dans l'annexe II.

Les expériences représentées sur les figures 14 à 17 font partie des résultats qui seront examinés du point de vue quantitatif dans la suite de ce travail. Actuellement, seul l'aspect qualitatif est examiné.

A ce stade de notre étude, la vitesse de la réaction dans l'éthanol, peut donc être décrite formellement par une expression de la forme :

$$v = \frac{[PdCl_2] \cdot [C_2H_4]}{F}$$

dans laquelle F désigne une fonction d'inhibition restant à préciser, et qui dépend des concentrations en acide et en sel.

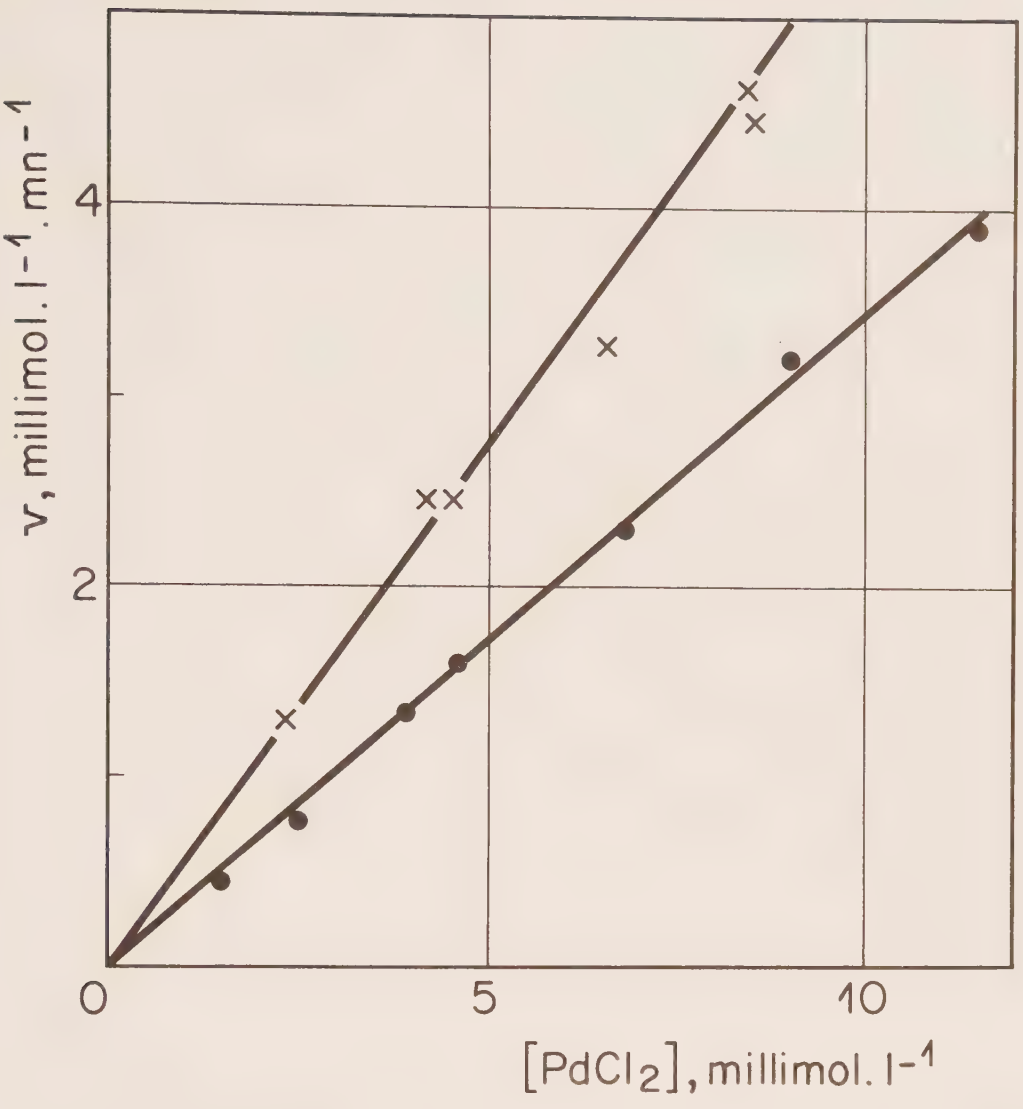


Fig. 13 - Réaction catalytique. Ordre par rapport au $PdCl_2$. Concentrations initiales en mol. l^{-1}: parabenzoquinone = 0,487 ; LiCl = • : 0,736 ; × : 0,50 . $P_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure.

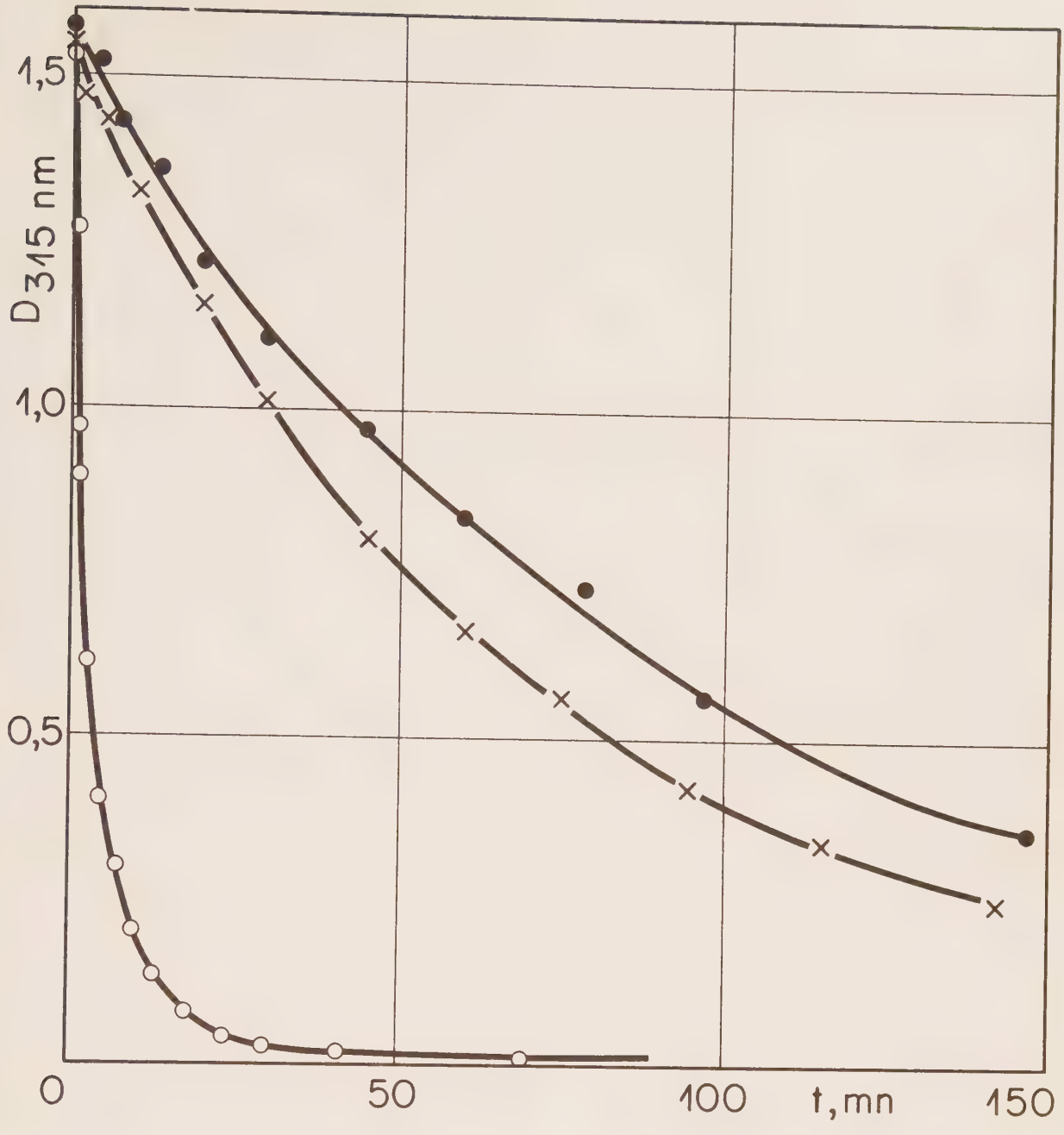


Fig.14 - Réaction stœchiométrique. Influence inhibitrice de $HClO_4$ en présence de LiCl et $LiClO_4$. Concentra--tions initiales en mol. l^{-1}: $PdCl_2 = 0{,}0089$; LiCl $= 0{,}104$; $LiCl + LiClO_4 + HClO_4 = 0{,}601$; $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure. $[HClO_4]_0$ en mol. l^{-1} : ○ = 0,0 ; × = 0,19 ; ● = 0,425.

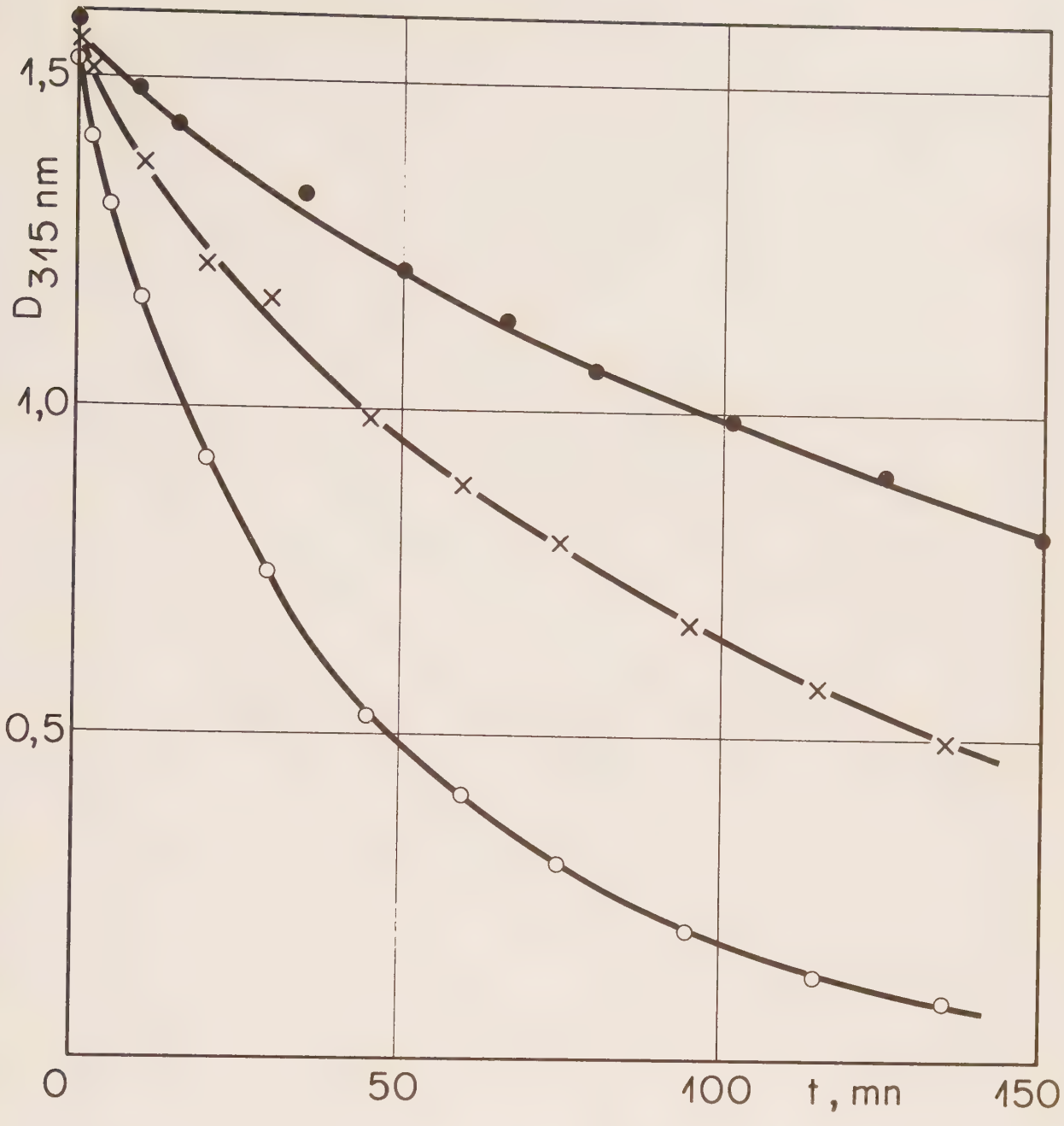


Fig. 15 - Réaction stœchiométrique. Influence inhibitrice de LiCl en présence de $HClO_4$ et $LiClO_4$. $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure. Concentrations initiales en mol. l^{-1}: $PdCl_2 = 0,0089$; $HClO_4 = 0,19$; LiCl + $LiClO_4$ + $HClO_4 = 0,601$; LiCl : ○ = 0,0719 ; × = 0,135 ; ● = 0,199 .

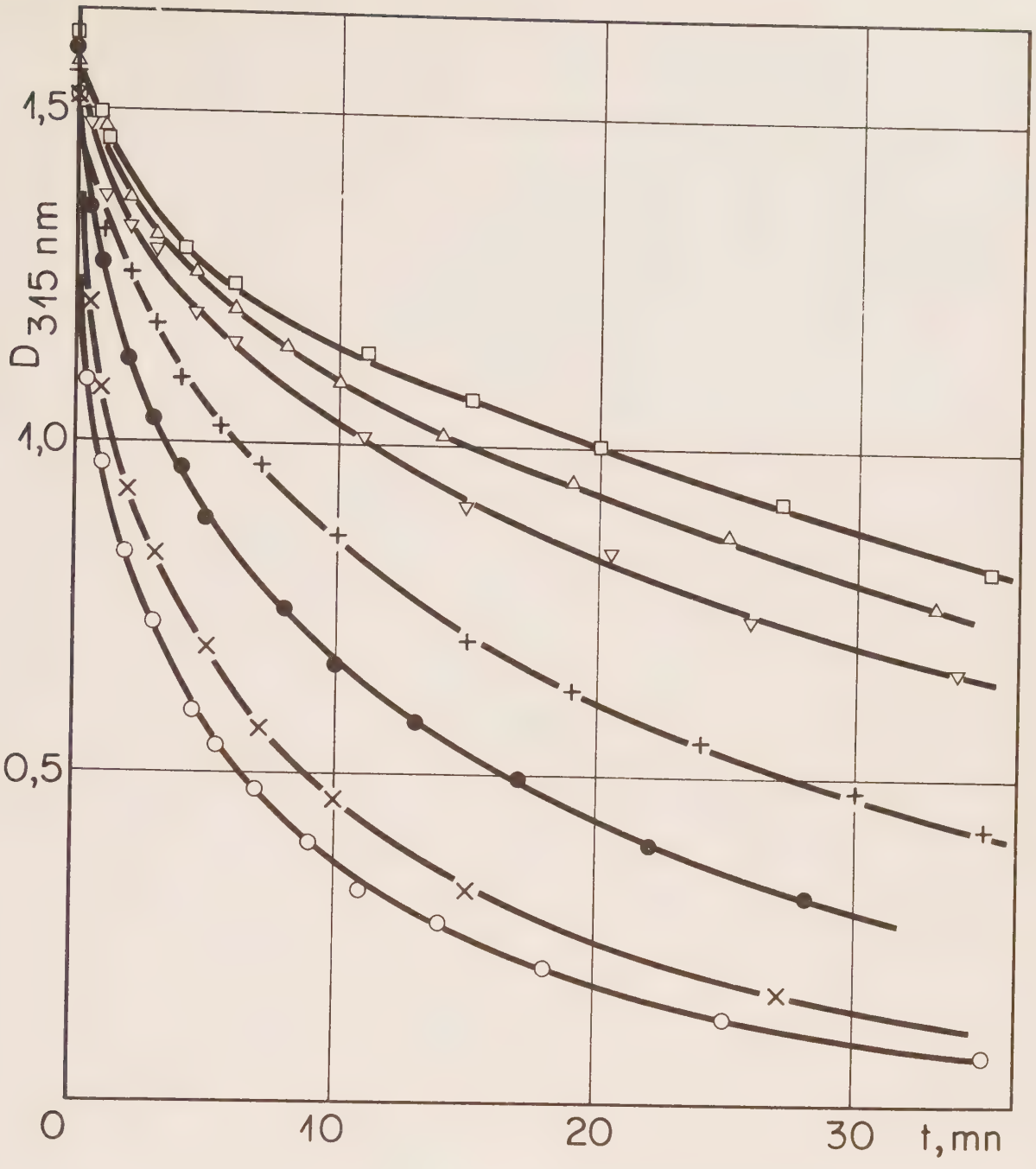


Fig. 16 _ Réaction stœchiométrique . Influence inhibitrice de LiCl en l'absence de $HClO_4$ et de $LiClO_4$. $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure . Concentrations initiales en mol. l^{-1} : $PdCl_2$ = 0,0089 ; LiCl : ○ = 0,018 ; × = 0,044 ; ● = 0,107 ; + = 0,211 ; ▽ = 0,348 ; △ = 0,437 ; □ = 0,601 .

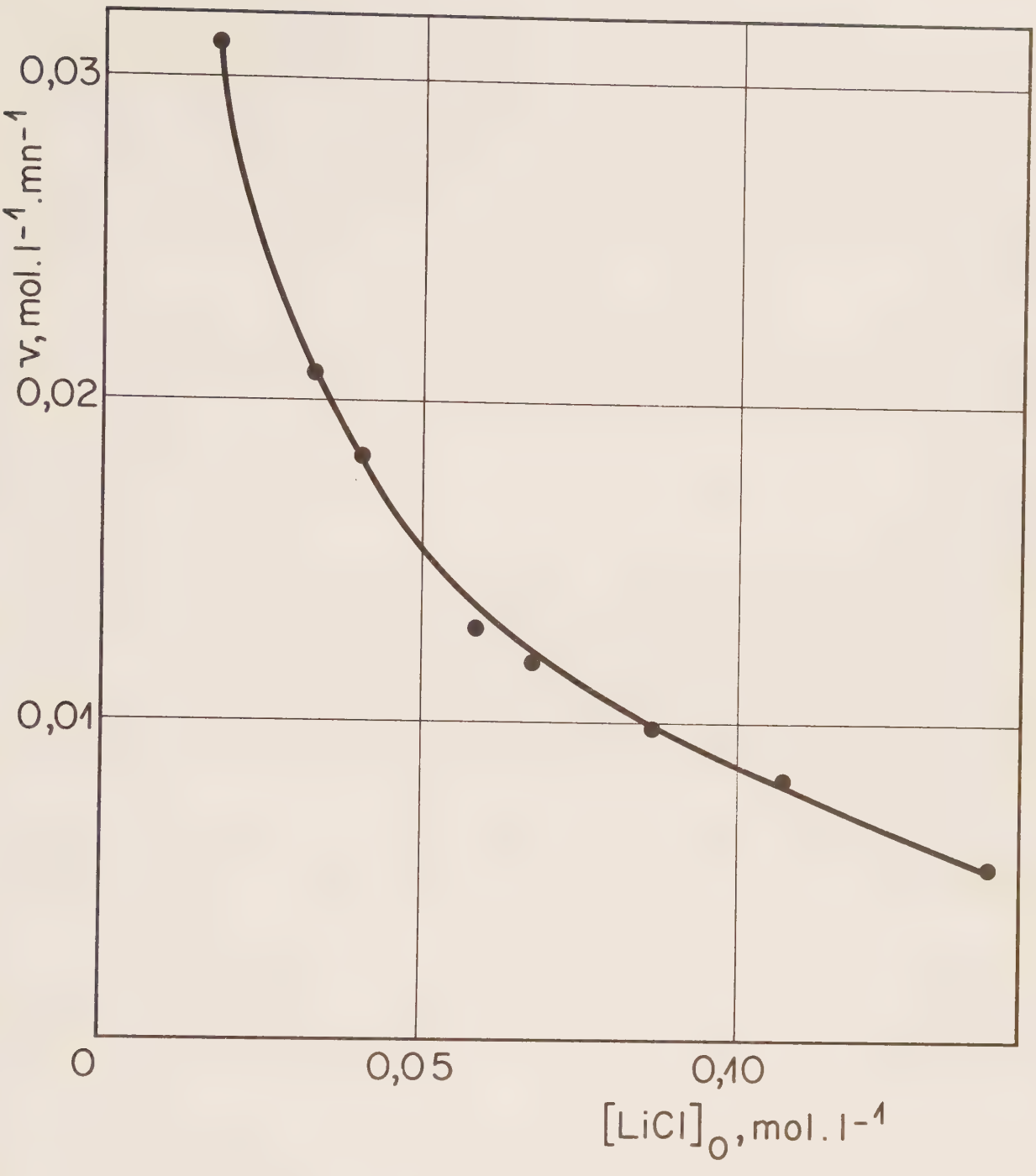


Fig. 17_ Réaction catalytique. Influence inhibitrice de LiCl. Concentrations initiales en mol. l^{-1} : $PdCl_2 = 0{,}0022$; $LiCl + LiClO_4 = 0{,}140$; parabenzoquinone = 0,245 ; $p_{C_2H_4}$ # 350 mm de mercure.

Rappelons que dans l'eau, cette fonction F est égale au produit $[H^+] \times [Cl^-]^2$ divisé par une constante de vitesse k.

Dans le cas de la réaction stoechiométrique, on peut obtenir les valeurs du rapport $\frac{[PdCl_2]}{v}$ à tout moment de la réaction grâce à la méthode de dérivation exposée dans l'annexe I, $[PdCl_2]$ étant mesuré directement.

Il est donc possible de connaître à chaque instant la valeur de F, au moins à un facteur constant près, si on opère à pression d'éthylène constante puisque l'on a :

$$\frac{[PdCl_2]}{v} = \frac{1}{[C_2H_4]} \times F = F'$$

Bien que la pression d'éthylène soit maintenue constante dans les différentes expériences d'une même série, lorsque le coefficient h de la loi de HENRY est susceptible de variations d'une expérience à l'autre de la série, on a déterminé sa valeur dans chaque expérience d'après la figure 11. Comme il est alors facile de calculer le terme $[C_2H_4] = h.p$, on a représenté la fonction d'inhibition F qui est donc libérée de l'influence de la variation de la concentration de l'éthylène dans la phase liquide.

On sait que la réduction du palladium divalent s'accompagne de la libération d'espèces H^+ et Cl^-. Dans un premier temps, on ne fera pas d'hypothèse sur la dissociation plus ou moins totale de l'acide chlorhydrique libéré et des autres sels présents dans le milieu éthanol étudié.

Pour dissoudre le chlorure de palladium dans le milieu, on a généralement ajouté du chlorure de lithium dans les solutions, si bien que l'on a rarement opéré à concentration initiale nulle en chlorure. Par contre, on a souvent expérimenté à concentration initiale nulle en acide perchlorique.

Lorsque les concentrations initiales en acide et en chlorure sont suffisamment fortes, les courbes D = f (t) expérimentales et lissées numériquement (voir annexe I et figure 31) présentent, comme il se doit, un excellent accord et on a pu comparer les valeurs de F ou de F' à l'instant initial. Mais lorsque la concentration initiale en acide est nulle, le lissage des courbes est défectueux au début de la réaction et la dérivée n'est donc significative qu'à partir d'un certain avancement. On a dans ce cas, comparé les valeurs de F ou de F' des différentes expériences d'une même série pour un même taux d'avancement non nul.

Dans le cas de l'étude de la réaction catalytique, comme les concentrations en $PdCl_2$, en acide et en chlorure sont stationnaires, à pression constante d'éthylène, la vitesse est quasiment constante durant toute l'expérience et l'on a pu évaluer facilement la fonction d'inhibition :

$$F = \frac{[PdCl_2] \cdot [C_2H_4]}{v}$$

en tenant éventuellement compte de la variation du coefficient de HENRY.

3.4.2.- Influence de la concentration en $HClO_4$.

Il était intéressant d'examiner cette influence sur la vitesse de la réaction dans le cas de la réaction stoechiométrique et dans celui de la réaction catalytique. Malheureusement, l'étude n'a pu se faire dans ce dernier cas.

3.4.2.1.- Réaction catalytique.

En présence d'acide perchlorique, le déroulement de la réaction catalytique présente de nombreuses anomalies par référence aux phénomènes observés en milieu aqueux, ou même en milieu alcoolique neutre (voir partie bibliographique).

Ainsi, l'allure des courbes d'absorption d'éthylène, que ce soit à volume constant ou à pression constante, les valeurs des vitesses, le rapport $\frac{\text{éthylène consommé}}{[\text{parabenzoquinone}]_o + [PdCl_2]_o}$ et l'aspect des solutions réactionnelles montrent que des phénomènes inattendus se superposent à la réaction étudiée. Les essais effectués ont permis de préciser les anomalies et de constater l'action destructrice de l'acide perchlorique sur la parabenzoquinone dans l'éthanol, en l'absence de tout autre composé.

L'ensemble de ces essais est plus longuement décrit dans l'annexe II.

Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'isoler l'action de l'acide sur la réaction d'oxydation de l'éthylène, en présence de parabenzoquinone dans l'éthanol.

3.4.2.2.- Réaction stoechiométrique.

a) - En cinétique initiale

Pour déterminer l'influence de la concentration en acide perchlorique, en cinétique initiale, les trois séries d'expériences résumées dans le tableau suivant ont été réalisées.

TABLEAU VII

Réaction stoechiométrique

Influence de la concentration en acide perchlorique

Conditions expérimentales des trois séries d'expériences effectuées

Concentrations initiales en mole.l^{-1}	1ère série	2ème série	3ème série
$[PdCl_2]_o$	0,00904	0,00894	0,00890
$[LiCl]_o$	0,040	0,091	0,104
$\sum\{[LiCl]_o + [LiClO_4]_o + [HClO_4]_o\}$	0,137	0,137	0,601
$[HClO_4]_o$	de 0,0 à 0,0776	de 0,0 à 0,0454	de 0,0 à 0,425
$^{p}C_2H_4$ # 390 millimètres de mercure.			

Il convient de signaler que certaines expériences de la troisième série de ce tableau sont portées sur la figure 14 en représentation D = f (temps).

Comme la somme des concentrations en $LiCl$, $LiClO_4$ et $HClO_4$ est constante dans une série d'expériences, on voit d'après la figure 11 que le coefficient de HENRY peut être considéré comme constant également. On a donc porté la fonction :

$F' = \frac{[PdCl_2]}{v.}$ à l'instant initial en fonction de la concentration initiale en acide perchlorique. La figure 18 obtenue montre que l'inhibition due à l'acide en cinétique initiale est formellement d'ordre inférieur à un, alors

que dans l'eau, MOISEEV (13) , HENRY (32) et même SMIDT (30) pour les fortes concentrations en H^+ et en Cl^-, ont observé une inhibition d'ordre un.

Il faut noter toutefois, que les valeurs de F' ainsi déterminées englobent, outre l'influence de l'acidité proprement dite, un facteur cinétique important lié à la présence d'eau dans le milieu.

On a pu constater en effet, par chromatographie, que les solutions mères d'acide perchlorique dans l'éthanol (à 0,8 N environ) pouvaient contenir jusqu'à 4 % poids d'eau, dont l'origine n'est pas connue avec certitude. Cependant, on peut l'attribuer vraisemblablement à la déshydratation de l'éthanol en éther éthylique (voir 6.3. c).

Malgré les dilutions effectuées lors de la préparation des solutions réactionnelles, la teneur en eau dans celles-ci reste importante et varie avec la dilution, donc avec la concentration en acide.

Une étude sommaire a démontré qu'elle était suffisante pour perturber assez fortement la vitesse de la réaction.

b) - Influence de l'eau.

On a examiné cette influence en faisant varier, toutes choses égales par ailleurs, le pourcentage d'eau dans la solution réactionnelle, dans le cas de plusieurs expériences représentant des conditions de réaction assez différentes, et qui sont explicitées dans le tableau VIII.

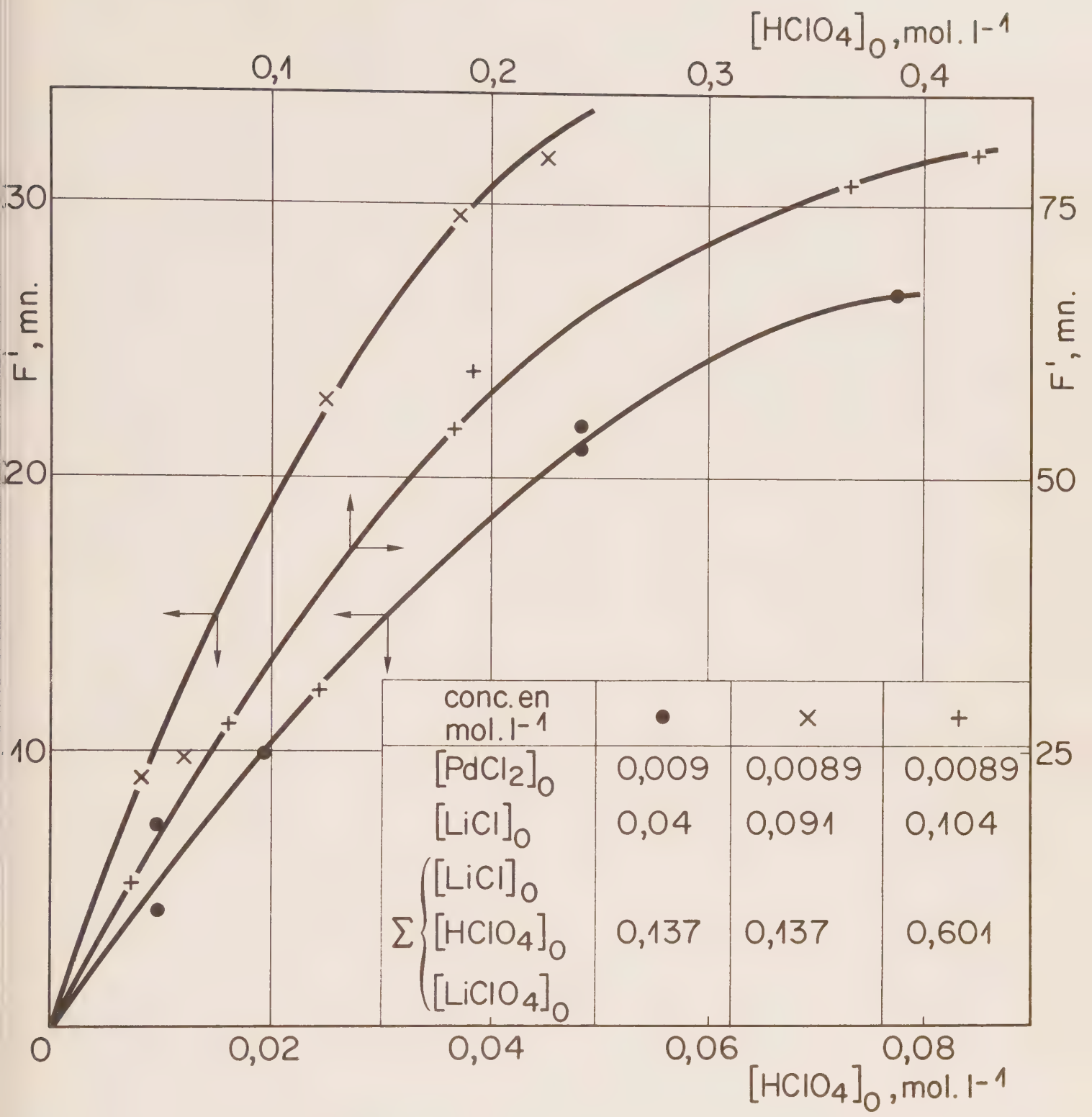


Fig.18 _ Réaction stœchiométrique. Influence de la concentration en $HClO_4$ sur la fonction d'inhibition F' à un avancement nul.

TABLEAU VIII

Réaction stoechiométrique

Influence du % poids d'eau dans l'éthanol sur la vitesse de la réaction

Conditions expérimentales des trois séries d'expériences effectuées

Concentrations initiales en mole.l^{-1}	1er cas	2ème cas	3ème cas
$[PdCl_2]_o$	0,0089	0,0089	0,0089
$[LiCl]_o$	0,211	0,044	-
$[HCl]_o$	-	-	0,0178
$[LiClO_4]_o$	0,381	-	-
$\sum \{[LiCl]_o, [HCl]_o, [LiClO_4]_o\}$	0,592	0,044	0,0178
% p. d'eau	0,14 à 2,5	0,12 à 2,5	0,06 à 0,9
$p_{C_2H_4} \neq$ 390 millimètres de mercure.			

A partir des courbes D = f (t) obtenues, les courbes vitesse-temps ont été calculées selon la méthode de calcul donnée dans l'annexe I. Pour chaque série d'expériences, on a alors comparé les vitesses de réaction, à un même avancement, en fonction du pourcentage d'eau.

La vitesse augmente avec la quantité d'eau, et la courbe représentative a une allure parabolique. Par extrapolation, la vitesse à un pourcentage nul d'eau, v_o, est aisément obtenue. v étant la vitesse à un pourcentage quelconque d'eau, on peut porter $\frac{v}{v_o}$ en fonction de la quantité d'eau et ce, pour divers avancements éventuellement.

Les figures 19 et 20 représentent les résultats obtenus pour les différents cas du tableau précédent. On voit ainsi que le rapport $\frac{v}{v_o}$ pour une certaine teneur en eau, est à peu près indépendant de l'avancement de la réaction (figure 19), alors qu'il dépend fortement de la composition du milieu réactionnel (figure 20).

En conclusion de ces essais, on peut admettre que dans tous les cas où l'on opère en l'absence d'acide perchlorique, et à condition de préparer les solutions réactionnelles d'une série donnée d'expériences à partir des mêmes solutions - mères, la teneur en eau de ces solutions sera quasiment constante et faible. Les résultats étant entachés d'une erreur identique pour toutes les expériences d'une série, on peut valablement comparer ces résultats entre eux. D'une série d'expériences à une autre, les teneurs en eau moyennes peuvent être différentes, et la comparaison des résultats de différentes séries peut être plus délicate.

L'utilisation d'acide perchlorique conduit à introduire dans les solutions réactionnelles une quantité d'eau non négligeable, dépendant de la teneur en eau de la solution - mère d'acide et proportionnelle à la concentration en acide de la solution réactionnelle. La vitesse de la réaction peut alors être assez fortement exaltée.

Il est difficile de tenir compte quantitativement de ce facteur, dont l'effet ne peut être isolé que pour des solutions de composition saline assez différente, exemptes en particulier d'acide perchlorique.

On remarque toutefois, que dans une série d'expériences où l'on fait croître la teneur en $HClO_4$, la teneur en eau croît de façon similaire (dans la mesure où l'on utilise la même solution mère d'acide), de telle sorte que la vitesse doit être divisée par un facteur d'autant plus grand que l'acidité est plus élevée. Ce traitement aurait donc pour effet de redresser les courbes de la figure 18, et l'ordre de la réaction par rapport à $HClO_4$ différerait moins de l'ordre moins un qu'il n'apparaît ici. On verra néanmoins dans la discussion, qu'il serait illusoire de vouloir traduire l'influence de l'acide perchlorique par une simple loi d'ordre moins un.

L'influence de l'eau peut en outre, expliquer les écarts observés entre différentes séries d'expériences, sur les résultats d'optimisation de constantes qui seront examinés dans la discussion.

c) - Influence de l'acide libéré en cinétique courante.

Pour examiner cette influence, on a choisi de représenter la variation courante de $F' = \frac{[PdCl_2]}{v}$ en fonction de l'avancement de la réaction, donc du palladium zérovalent formé, pour une série d'expériences dans laquelle

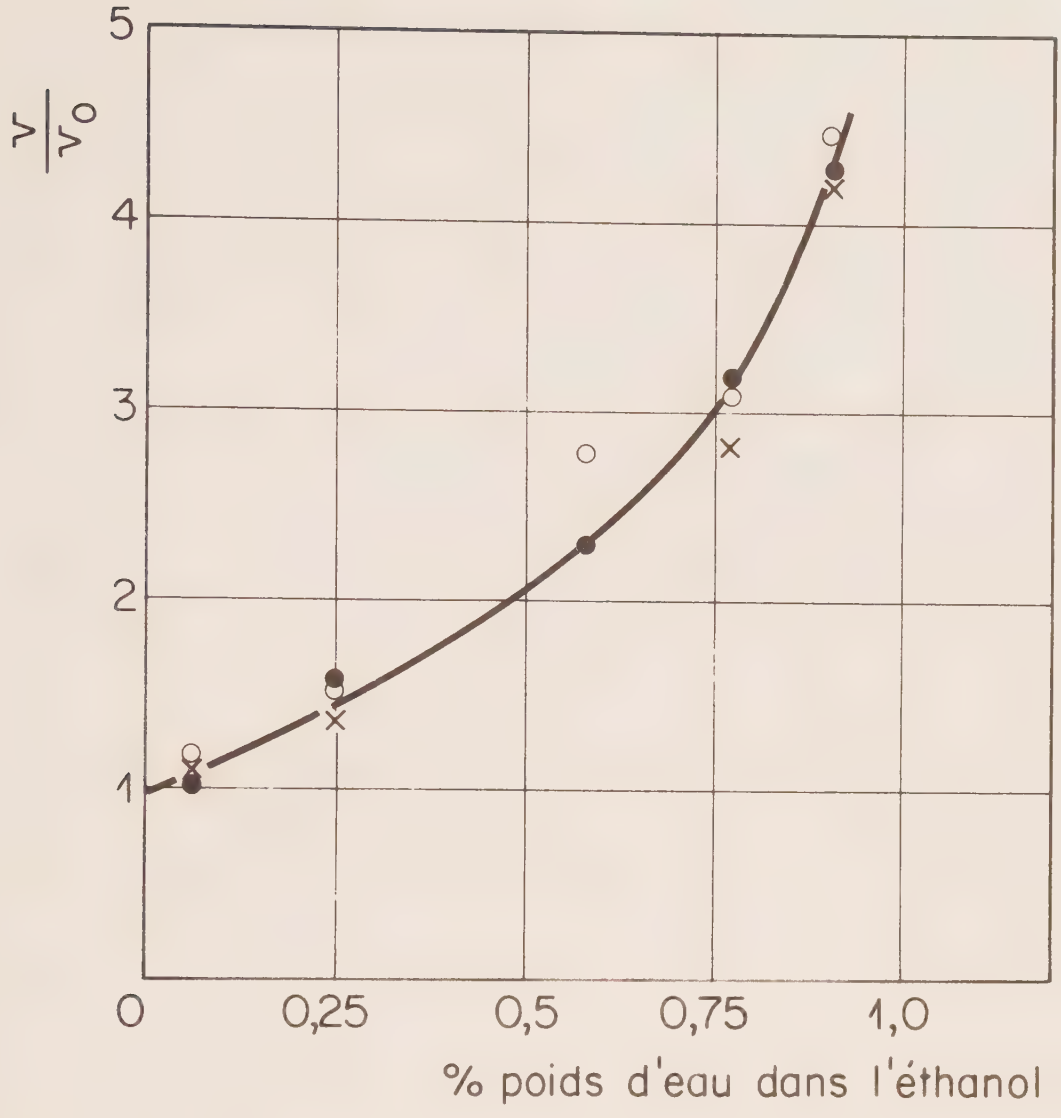


Fig. 19 _ Réaction stœchiométrique . Influence du pourcen-
-tage d'eau dans l'éthanol sur le rapport des vi-
-tesses $\frac{v}{v_0}$. Concentrations initiales en mol. l^{-1}:
$PdCl_2 = 0{,}0089$; $HCl = 0{,}0178$; $p_{C_2H_4} \# 390$ mm
de mercure . Avancement de la réaction en % : × =
0,0 ; ○ = 12,9 ; ● = 45,0 .

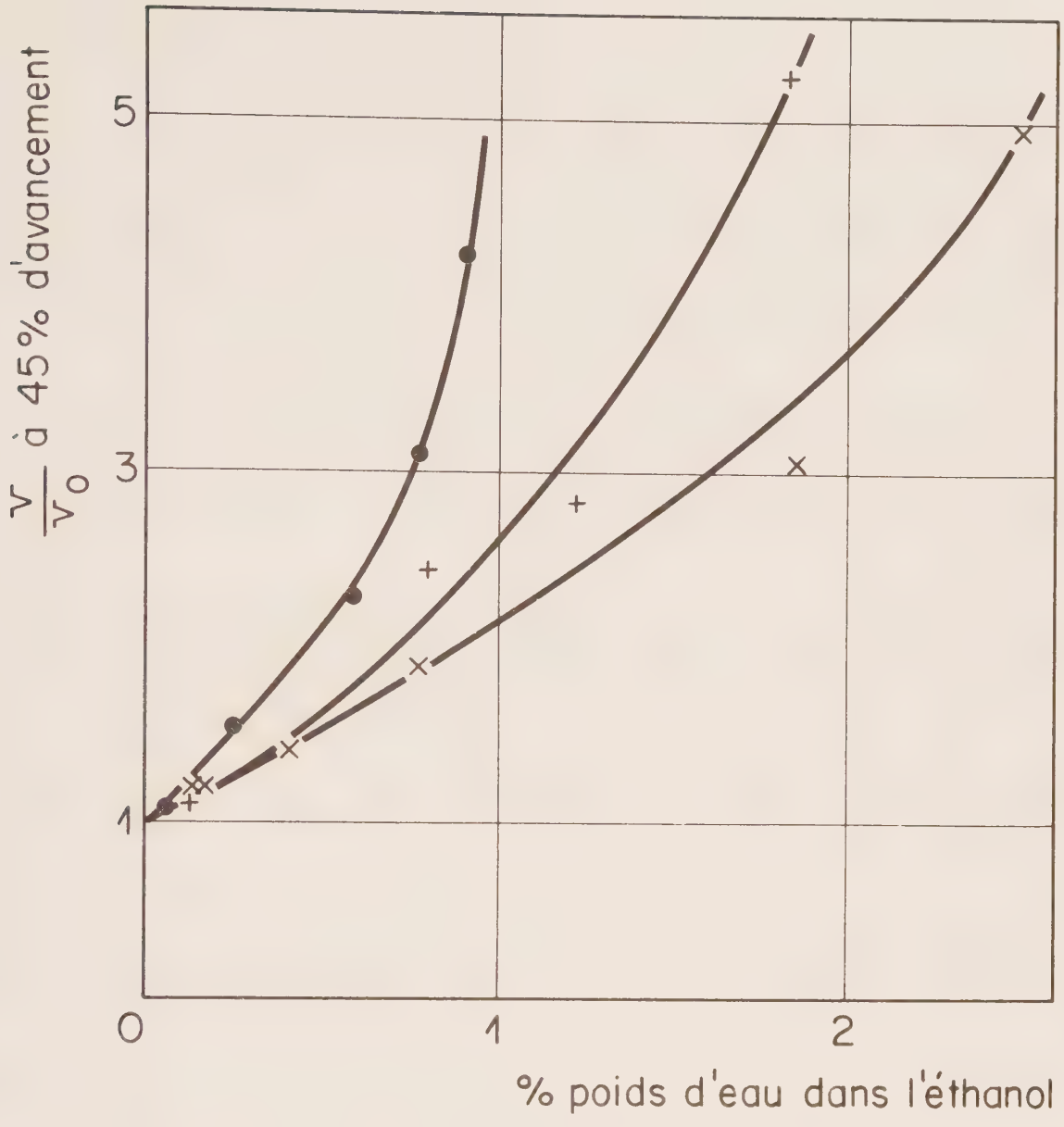


Fig. 20 _ Réaction stœchiométrique. Influence des conditions de réaction sur le rapport $\frac{v}{v_0}$ à 45 % d'avancement.

Les conditions expérimentales figurent dans le tableau VIII. 1er cas = ×, 2ème cas = +, 3ème cas = ●.

la concentration initiale en acide perchlorique est nulle et celle du chlorure de lithium variable et au minimum égale à cinq fois la concentration initiale en chlorure de palladium. (Les expériences choisies ici font partie de la série représentée sur la figure 16).

On a obtenu une relation sensiblement linéaire jusqu'à des avancements supérieurs à 50 % (figure 21). En outre, l'écart à la linéarité observé en fin de réaction est généralement peu important. D'autre part, on constate que pour de faibles taux d'avancement de la réaction, on obtient des vitesses très grandes et donc des valeurs de F' très petites, et les droites de la figure 21 tendent à passer par l'origine des axes. Cependant, ce point ne peut être un point expérimental puisqu'il correspondrait à une vitesse de réaction infinie.

La réaction subit par conséquent une inhibition d'ordre un de la part d'une espèce dont la concentration courante est proportionnelle à la quantité de $Pd\,Cl_2$ réduit.

Or, on sait que cette réduction s'accompagne de la libération d'espèces Cl^- et H^+.

Si l'inhibition constatée était due aux ions Cl^- seuls, ceux-ci venant s'ajouter à ceux provenant des concentrations initiales variables en Li Cl, on aurait une fonction d'inhibition de la forme :

$$F' = A\left(\left[Li\,Cl\right]_o + B\left[Pd^o\right]\right)$$

$\left[Pd^o\right]$ étant la concentration courante en palladium réduit, et A et B deux constantes.

Quand $\left[Li\,Cl\right]_o$ est important, le terme $B.\left[Pd^o\right]$ devrait être négligeable par rapport à $\left[Li\,Cl\right]_o$ et F' sensiblement constant. Pour l'ensemble des expériences, on aurait alors des droites ayant des ordonnées différentes à l'origine et toutes parallèles à l'axe des abcisses. Or, il n'en est rien.

Par contre, en supposant que l'inhibition est due aux espèces H^+ libérées, la teneur initiale en acide étant nulle, on aurait :

$$F' = B' \cdot \left[Pd^o\right]$$

B' étant une constante.

Pour chaque expérience, on obtiendrait une droite passant par l'origine des axes. En admettant en outre, une influence inhibitrice de la concentration initiale en Li Cl, le coefficient B' doit augmenter avec $\left[Li\,Cl\right]_o$. C'est effectivement ce qui est observé.

Lorsque l'on a opéré avec une concentration initiale non nulle en acide (perchlorique ou chlorhydrique), la représentation de F' en fonction de l'avancement de la réaction montre que l'ordonnée à l'origine n'est plus nulle et que sa valeur augmente avec la concentration initiale de l'acide.

On voit donc qu'en cinétique courante, du moins lorsque la concentration initiale en Li Cl est suffisamment forte, la réaction présente une inhibition d'ordre un par rapport à une espèce dont la concentration est proportionnelle à celle du palladium zérovalent formé. Cette espèce peut être l'ion H^+ lui-même ou une entité contenant cet ion. On va examiner maintenant l'influence du chlorure de lithium.

3.4.3.- Influence de la concentration en chlorure de lithium.

Cette influence a été étudiée en opérant à pression d'éthylène et à concentration initiale en $Pd\,Cl_2$ constantes.

3.4.3.1.- Réaction stoechiométrique.

Dans un premier temps, on a fait varier la concentration en Li Cl jusqu'à 0,60 mole par litre, en l'absence de tout autre additif.

Dans un deuxième temps, on a opéré en présence de $Li\,Cl\,O_4$ et éventuellement de $H\,Cl\,O_4$, mais en gardant la somme des concentrations en Li Cl, $Li\,Cl\,O_4$ et $H\,Cl\,O_4$ constante.

a) - Etude de Li Cl seul.

En ce cas, le coefficient h de la loi de HENRY varie avec la concentration en Li Cl (voir figure 11).

A partir des courbes D = f (t), le calcul donné dans l'annexe I permet d'obtenir les valeurs de $F' = \frac{[Pd\,Cl_2]}{v}$, la connaissance de h et de $p_{C_2H_4}$ donnant finalement : $F = \frac{[Pd\,Cl_2] \cdot [C_2H_4]}{v}$.

Les valeurs de cette fonction ont été déterminées à différents avancements, pour chaque concentration initiale en Li Cl. En raison de l'évolution très rapide de la vitesse en début d'expérience, qui entraîne des difficultés de mesure pour la vitesse initiale, seules les valeurs de F correspondant à un avancement non négligeable de la réaction peuvent être comparées de façon significative. L'influence du chlorure de lithium peut ainsi être isolée puisque pour un avancement donné de la réaction, donc pour une certaine quantité de palladium réduite, il s'est formé la même quantité d'espèces H^+ et Cl^-.

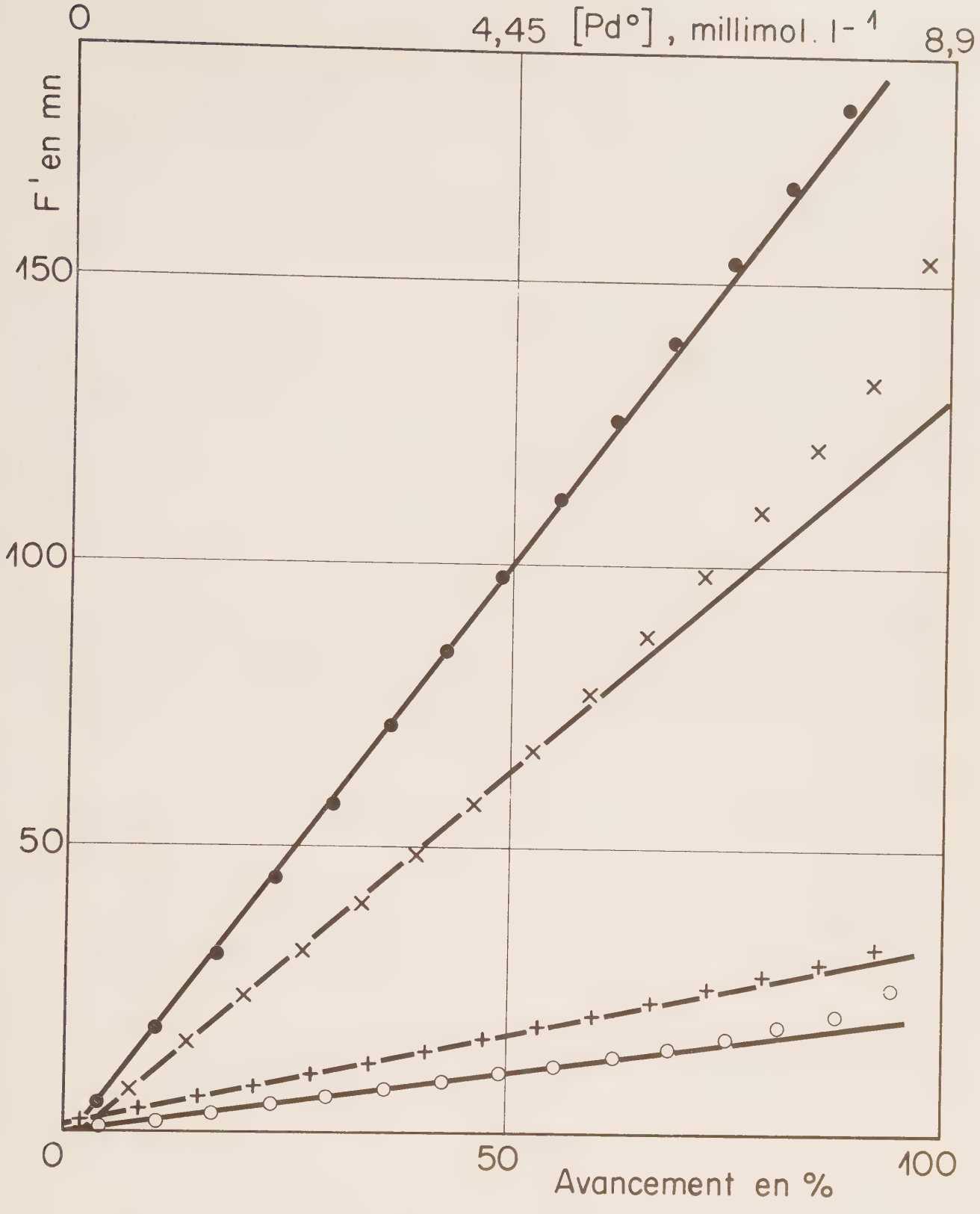


Fig. 21 _ Réaction stœchiométrique. Influence de l'acide libéré en cinétique courante. $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure. Concentrations initiales en mol. l^{-1}: $PdCl_2$ = 0,0089 ; LiCl : ○ = 0,044 ; + = 0,107 ; × = 0,348 ; ● = 0,601.

La concentration en $LiCl$, peut être considérée comme constante au cours d'une expérience, son évolution relative étant négligeable en raison de la disproportion existant entre les concentrations initiales de $PdCl_2$ et $LiCl$.

La figure 22 montre que la représentation de F en fonction de la concentration initiale en $LiCl$ est quasiment linéaire pour divers avancements.

L'inhibition due à $LiCl$ est donc formellement d'ordre un lorsque l'on compare la fonction d'inhibition F à un même avancement non nul pour les différentes expériences de la série. On peut penser qu'il en est de même en cinétique initiale.

Les expériences représentées sur la figure 22 sont celles dont les courbes $D = f(t)$ sont données sur la figure 16.

b) - Sans $HClO_4$, mais avec $LiClO_4$ initialement.

Dans ce cas, la somme des concentrations en $LiCl$ et $LiClO_4$ a été maintenue égale à 0,601 mole par litre. Dans ces conditions, la valeur du coefficient de la loi de HENRY varie peu (de 0,070 à 0,068 millimoles par litre et par millimètre de mercure), pour différents couples de concentrations en $LiCl$ et en $LiClO_4$. La valeur moyenne de 0,069 a donc été choisie pour toute la série d'expériences.

Il vient immédiatement à l'esprit de comparer cette série à la précédente : la seule différence étant l'addition de perchlorate de lithium dans le cas présent.

On a représenté la fonction F en fonction de la concentration initiale en chlorure de lithium pour les deux séries, sur la figure 23. Comme pour la série précédente, et pour les mêmes raisons, les valeurs de F ont été prises à un avancement non négligeable de la réaction.

D'après la figure 23, on peut remarquer que, toutes choses égales par ailleurs, l'addition de perchlorate de lithium augmente la vitesse de la réaction, puisqu'elle diminue la valeur prise par la fonction d'inhibition.

c) - Avec $HClO_4$ et $LiClO_4$ initialement.

Deux séries d'expériences ont ensuite été effectuées, avec deux concentrations initiales constantes en acide perchlorique, mais en maintenant la somme des concentrations en chlorure de lithium, perchlorate de lithium et acide perchlorique constante et égale à 0,601 mole par litre.

Le coefficient de la loi de HENRY varie légèrement dans chaque série, et dans chaque cas, on a pris la valeur moyenne.

La figure 24 montre la variation de F en fonction de la concentration initiale en Li Cl, à un faible avancement de la réaction pour les deux séries d'expériences présentes et pour la série précédente dans laquelle la concentration initiale en $H Cl O_4$ était nulle.

Quelques expériences de la figure 24, courbe 3, sont données en représentation D = f (t) dans la figure 15.

L'examen des courbes $F = f\left([Li Cl]_o \right)$ des trois séries d'expériences représentées sur la figure 24 fait donc apparaître le comportement cohérent du système lorsqu'on modifie complémentairement les concentrations de chlorure et de perchlorate de lithium, la présence d'acide perchlorique induisant en outre l'effet inhibiteur précédemment mis en évidence.

Ce comportement qui se traduit par une modification sensible de l'ordre apparent relatif au chlorure de lithium comparativement aux résultats obtenus en l'absence de perchlorate, peut donc être attribué à ce dernier.

Ceci nous a amené à examiner l'influence du perchlorate sur la vitesse à concentration constante en chlorure de lithium.

d) - Influence de $Li Cl O_4$ sur la vitesse, à concentration constante en Li Cl, et sans $H Cl O_4$ initialement.

Pour cette étude, la concentration en $Pd Cl_2$ et la pression d'éthylène ont en outre été maintenues constantes. Le coefficient de la loi de HENRY, diminuant avec l'augmentation de la concentration en $Li Cl O_4$, on en a tenu compte pour représenter la fonction d'inhibition $F = \frac{[Pd Cl_2] . [C_2H_4]}{v}$ en fonction de la concentration en perchlorate (figure 25).

Dans le domaine étudié, on remarque que la vitesse de la réaction augmente (la fonction d'inhibition F diminue) avec l'addition de perchlorate, principalement aux basses concentrations, ne dépassant pas 0,5 mole par litre, des séries précédentes dans lesquelles, en outre, la somme des concentrations de Li Cl, $Li Cl O_4$ et $H Cl O_4$ a été maintenue constante. La vitesse tend vers une limite pour une concentration de 1,5 mole de perchlorate par litre dans le cas présenté sur la figure 25.

3.4.3.2. - Réaction catalytique

Pour l'étude de l'influence du chlorure de lithium sur la vitesse de la réaction en présence de parabenzoquinone, on a maintenu constantes la pression d'éthylène et les concentrations en $Pd Cl_2$ et en quinone. Etant donné

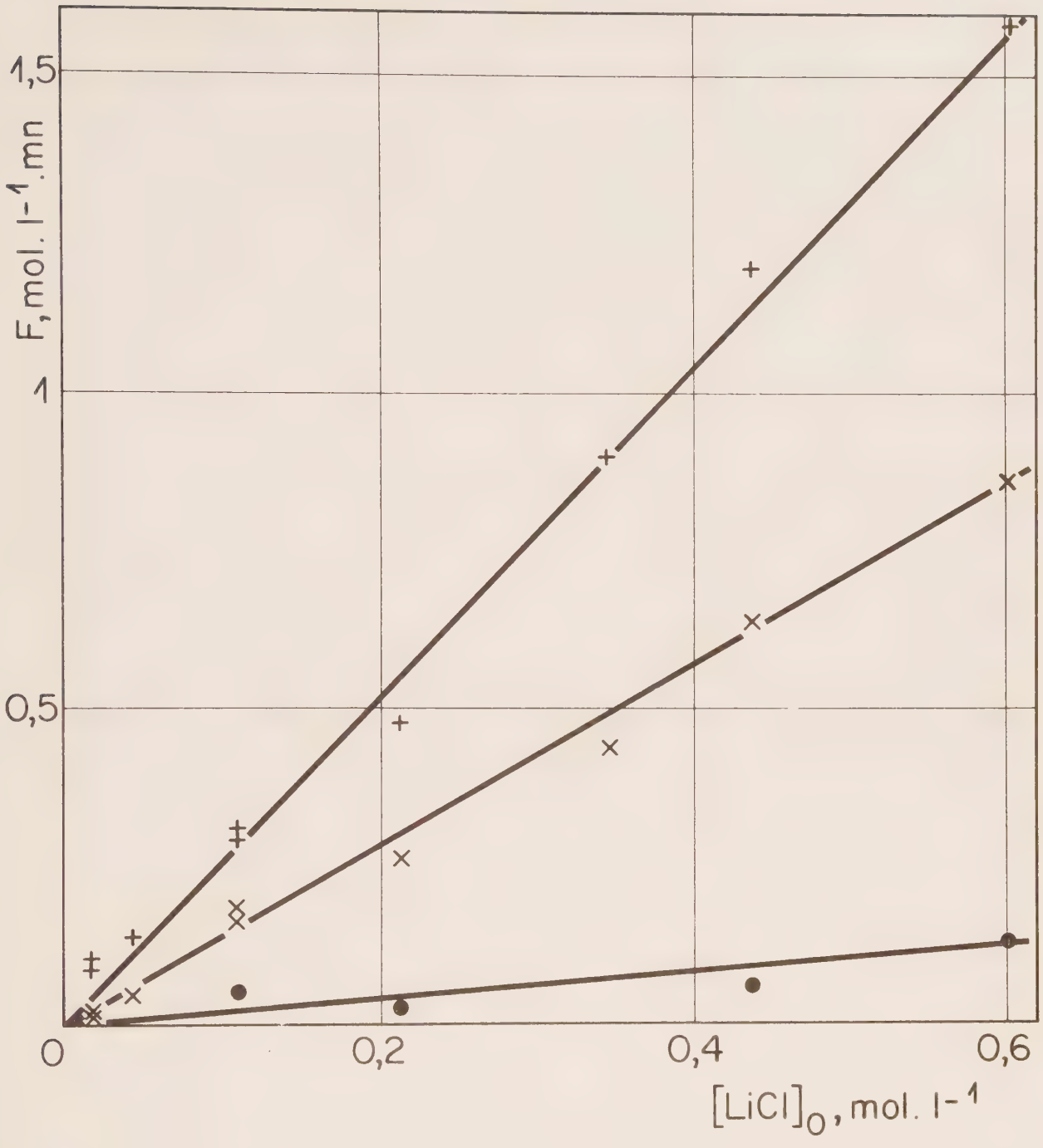


Fig. 22 - Réaction stœchiométrique. Influence de la concentration initiale en LiCl sur la fonction d'inhibition F à divers avancements. Concentration initiale en $PdCl_2$ = 0,0089 ; $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure. Avancement en % : • = 0,0 ; × = 12,9 ; + = 25,8.

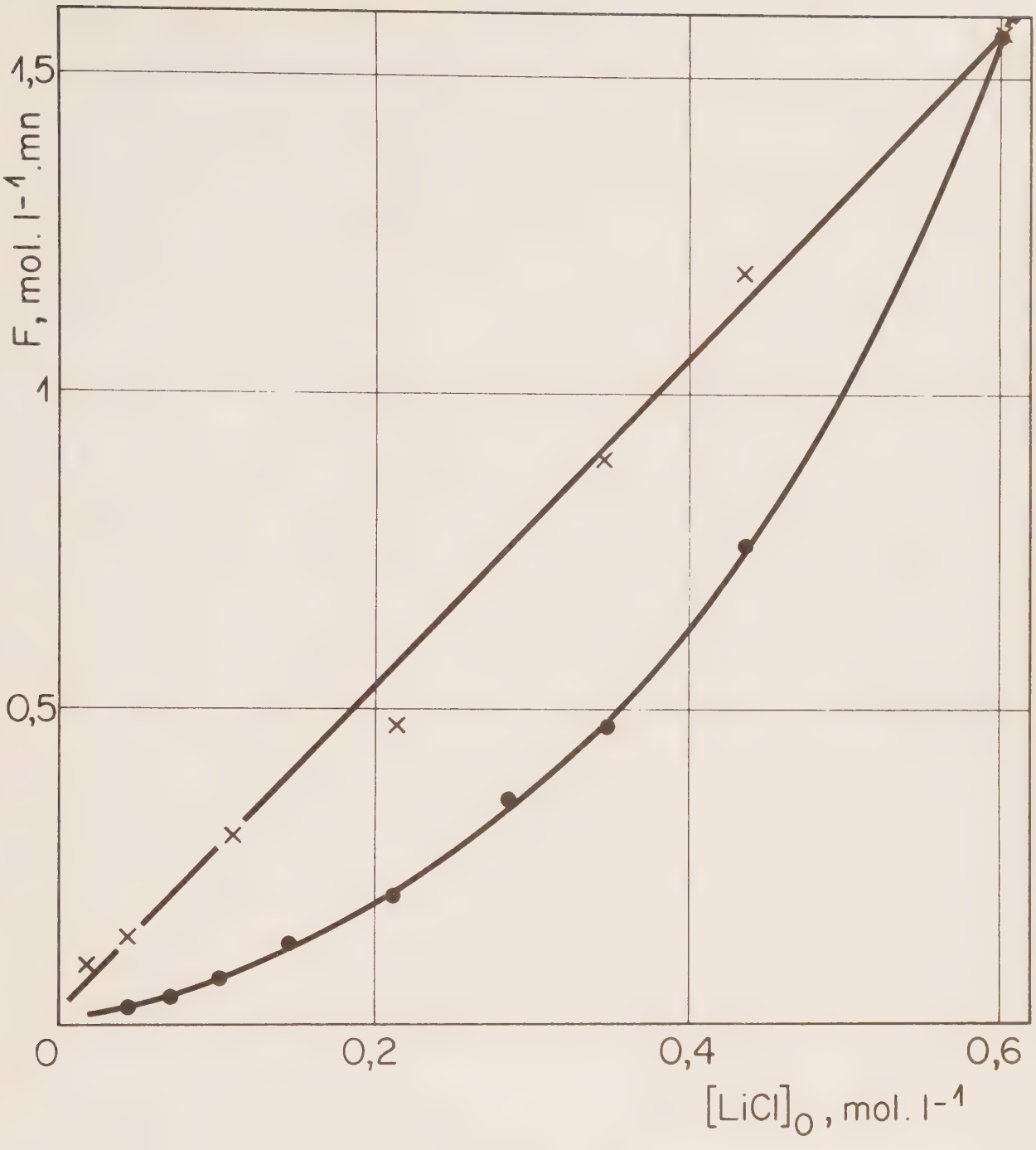


Fig. 23 _ Réaction stœchiométrique. Influence de $LiClO_4$. $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure. $[PdCl_2]_0$ = 0,0089 mol. l^{-1} ; × = sans $LiClO_4$; • = avec $[LiCl]_0 + [LiClO_4]_0$ = 0,601 mol. l^{-1}. La fonction d'inhibition F est repré-sentée pour un avancement de 25,8 %.

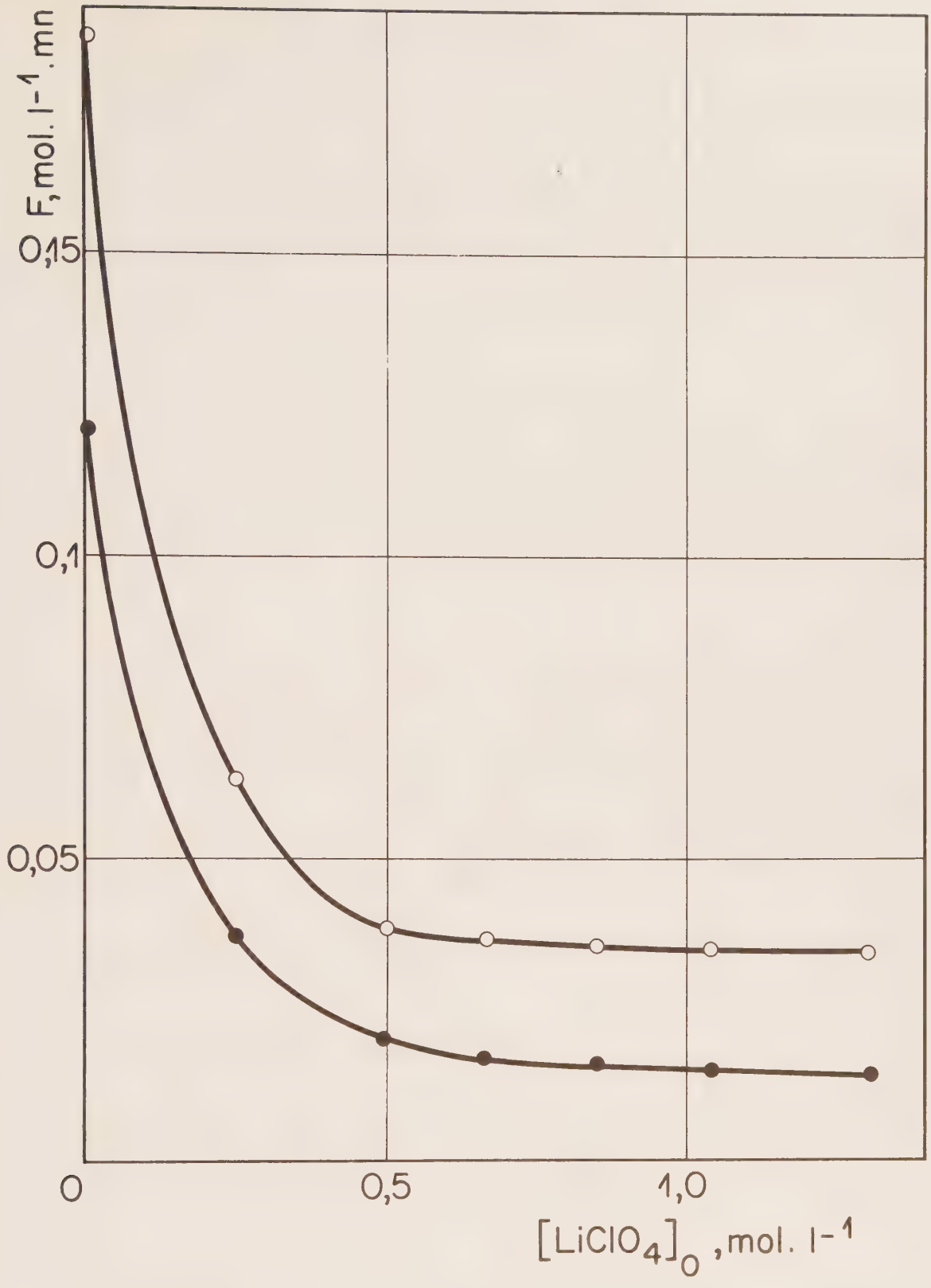


Fig. 25 – Réaction stœchiométrique. Influence de la concentration en $LiClO_4$ sur la fonction d'inhibition F. Concentrations initiales en mol. l^{-1} : $PdCl_2$=0,0089; LiCl=0,104 ; $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure. Avancement en % : ● = 6,5 ; ○ = 12,9.

l'action de l'acide sur la quinone, on a toujours opéré en milieu initialement neutre.

Deux cas ont été envisagés pour étudier l'influence de $LiCl$: tout d'abord sans addition de perchlorate, puis en introduisant une quantité complémentaire de perchlorate de telle sorte que :

$$[LiCl]_o + [LiClO_4]_o = 0,140 \text{ mole par litre}$$

a) - Influence de $LiCl$ en l'absence de $LiClO_4$.

Le coefficient de HENRY varie avec la concentration en chlorure de lithium (figure 11) et on en a tenu compte pour calculer la fonction d'inhibition F, qui est représentée en fonction de la concentration initiale de chlorure de lithium dans la figure 26. Une relation linéaire est obtenue.

b) - Influence de $LiCl$ en présence de $LiClO_4$.

On peut négliger la variation du coefficient de HENRY lorsque la somme des concentrations en $LiCl$ et $LiClO_4$ est constante et égale à 0,140 mole par litre. La variation de F en fonction de la concentration initiale en chlorure de lithium est également représentée sur la figure 26. On remarque que l'addition de perchlorate de lithium augmente la vitesse (par la diminution de F), comme dans le cas de la réaction stoechiométrique, mais l'effet est ici moins marqué, probablement en raison du fait que l'échelle de variation de $LiClO_4$ est plus réduite.

Les expériences de cette série sont déjà représentées sur la figure 17 en relation vitesse = $f([LiCl])$.

3.4.4.- Influence de l'acide chlorhydrique.

Après avoir examiné l'influence de l'acidité et des chlorures, on a abordé l'étude de la combinaison de ces deux influences en introduisant de l'acide chlorhydrique dans le système réactionnel.

3.4.4.1.- Réaction catalytique.

L'introduction d'acide chlorhydrique dans une solution éthanolique de quinone donne lieu aux mêmes phénomènes que ceux qui ont été observés dans le cas de l'acide perchlorique, hormis l'augmentation de la vitesse. On trouvera dans l'annexe II quelques résultats quantitatifs, relatifs à l'influence de HCl.

3.4.4.2.- Réaction stoechiométrique

L'examen des courbes D = f (temps) obtenues montre que l'addition d'acide chlorhydrique en quantité croissante diminue la vitesse de la réaction, que la solution contienne ou non du chlorure de lithium initialement.

Mais à concentrations égales, H Cl inhibe davantage la réaction que Li Cl (figure 27), ce qui est compatible avec le fait que ce type de réaction est inhibé à la fois par les chlorures et les acides.

On observe également que si l'on ajoute du chlorure de lithium ou de l'acide perchlorique à une solution contenant initialement de l'acide chlorhydrique, la vitesse diminue. Inversement l'addition de perchlorate de lithium augmente la vitesse de la réaction.

Dans le cas de l'addition d'acide chlorhydrique en l'absence de tout autre sel ou de tout autre acide initialement en solution, les courbes D = f (t) ont été dérivées à l'ordinateur. Le coefficient de HENRY a été évalué pour avoir la fonction F. En portant les valeurs de F à l'instant initial en fonction du carré de la concentration initiale en acide chlorhydrique, on a obtenu la figure 28.

De cette représentation, qui est pratiquement linéaire, on déduit qu'en cinétique initiale, on peut admettre une inhibition formelle d'ordre très voisin de deux par rapport à l'acide chlorhydrique.

4.- DISCUSSION

Les résultats obtenus montrent qu'il n'existe pas de différence qualitative fondamentale, en ce qui concerne l'influence des différents paramètres étudiés sur la réaction d'oxydation de l'éthylène par $PdCl_2$, lorsque l'on passe du milieu aqueux au milieu éthanolique.

Il est donc raisonnable d'adopter un schéma réactionnel semblable à celui qui a été décrit dans la partie bibliographique, en remarquant toutefois, que la modification importante des propriétés physicochimiques du solvant (constante diélectrique, pouvoir solvatant) perturbera très probablement la formulation mathématique permettant de relier la vitesse de la réaction aux concentrations analytiques des différents constituants du système réactionnel.

Alors que dans l'eau, la majeure partie des sels se trouve dissociée en ions indépendants, dans l'éthanol on peut admettre qu'une partie importante de ces sels reste sous forme moléculaire ou d'associations ioniques (paires d'ions), en raison du faible pouvoir solvatant de l'alcool. De même

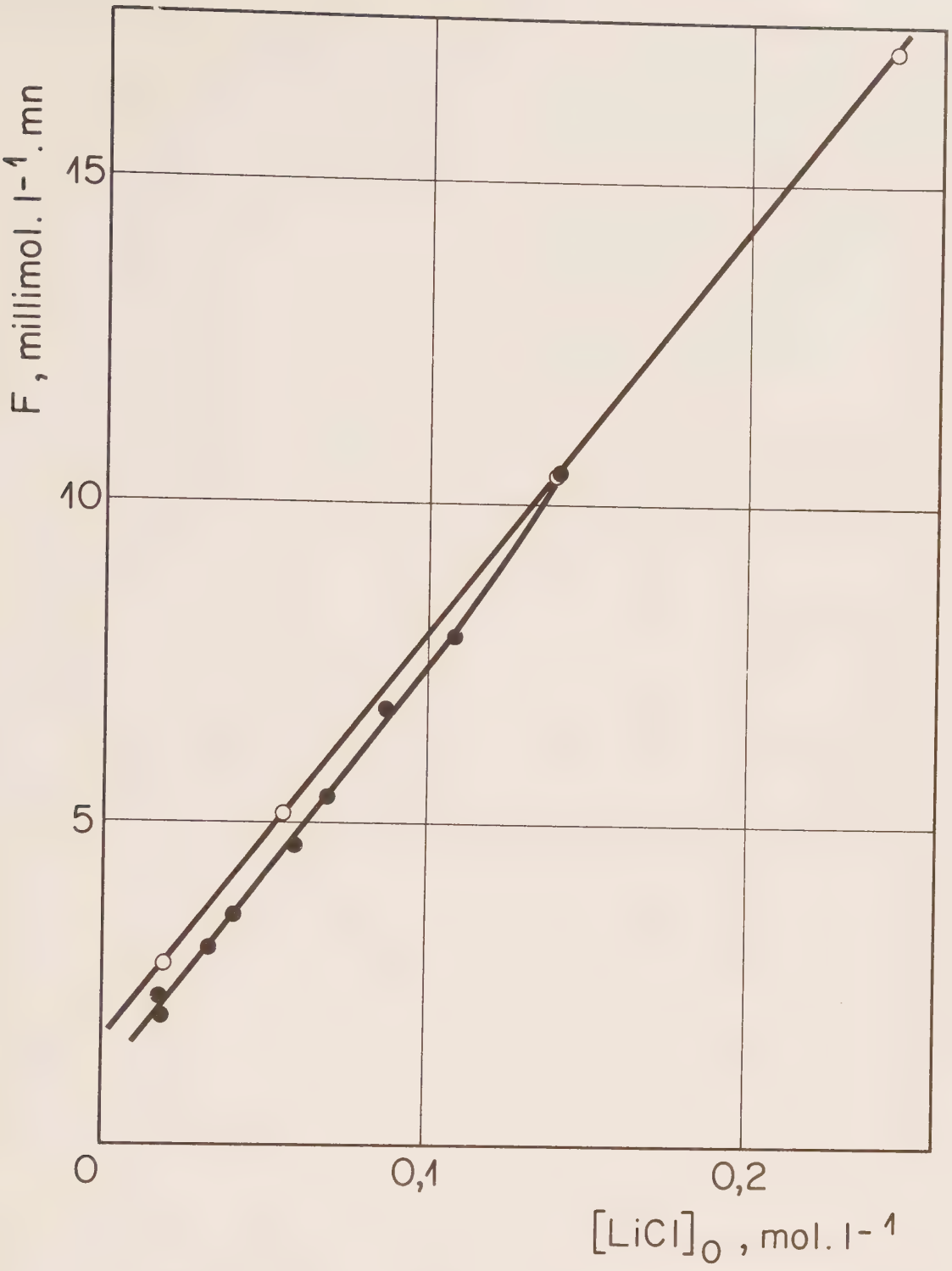


Fig.26 - Réaction catalytique. Influence de la concentration en LiCl sur la fonction d'inhibition F. Concentra--tions initiales en mol. l^{-1} : $PdCl_2 = 0{,}0022$; parabenzoquinone = 0,245 ; $p_{C_2H_4}$ # 390 mm de mercure. ○ = sans $LiClO_4$; ● = avec $[LiCl]_0 + [LiClO_4]_0 = 0{,}140$ mol. l^{-1}.

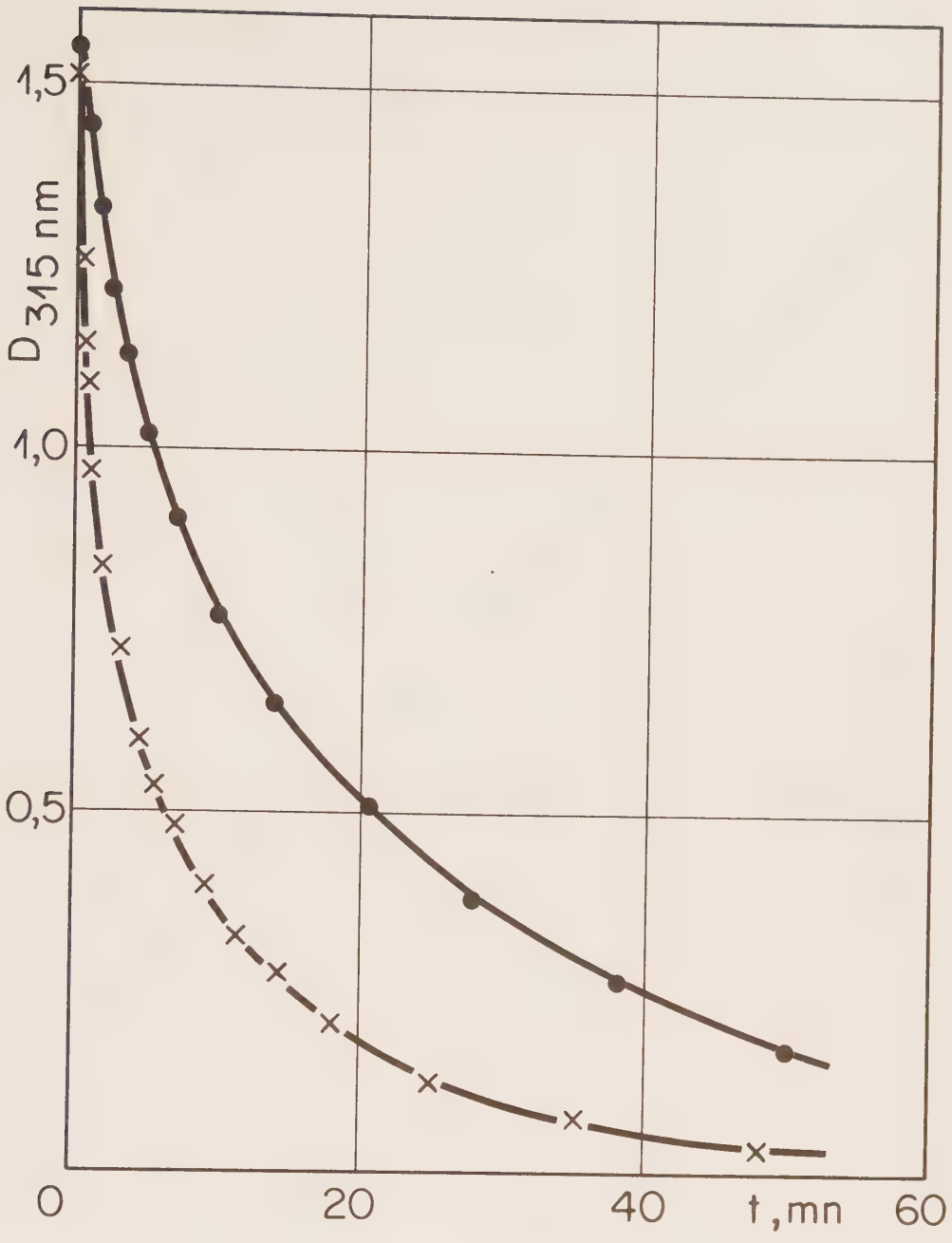


Fig.27_ Réaction stœchiométrique . Comparaison de l'influence d'une même concentration de HCl ou de LiCl sur la vitesse de réaction. $[PdCl_2]_0$=0,0089 mol. l^{-1}; $p_{C_2H_4}$ = 400 mm de mercure . • : $[HCl]_0$=0,0178 mol. l^{-1}; × : $[LiCl]_0$ = 0,0178 mol. l^{-1}.

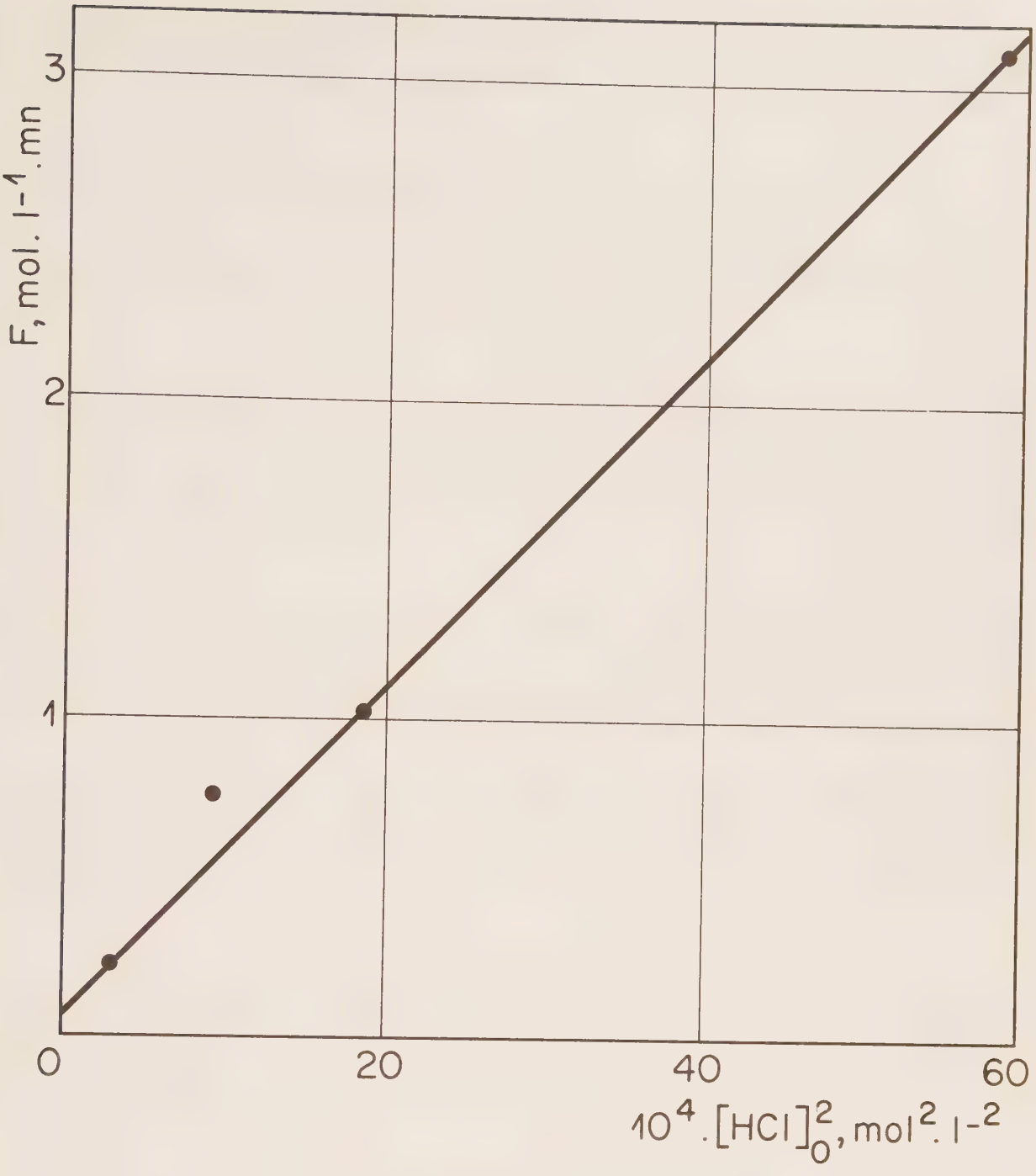


Fig. 28 _ Réaction stœchiométrique . Influence de la concen - -tration initiale en HCl sur la fonction d'inhibition à l'instant initial . $[PdCl_2]_0 = 0{,}0089$ mol. l^{-1}; $p_{C_2H_4} = 400$ mm de mercure .

l'insuffisance du pouvoir diélectrique limitera très probablement l'ionisation des molécules telles que Li Cl ou H Cl. Finalement, tout ceci a pour effet d'augmenter le nombre des espèces présentes dans les solutions réactionnelles.

4.1. - Cas des solutions contenant uniquement Li Cl et H Cl

Dans ces conditions, le schéma réactionnel décrit dans la partie bibliographique atteindra ici un degré de complexité plus grand pour tenir compte de la répartition de ces différentes espèces.

Ainsi, en admettant que la totalité du palladium se trouve initialement sous forme de tétrachloropalladate, la simple transposition du schéma réactionnel du milieu aqueux au milieu éthanolique se traduira par l'ensemble des équilibres décrits dans le tableau IX, dans le cas où l'acidité du milieu est faible. A ce tableau est jointe la liste des notations utilisées dans cette discussion et dans l'annexe III.

L'examen du schéma du tableau IX fait néanmoins ressortir un point important concernant les phénomènes inhibiteurs de la réaction : on remarque en effet que, au moins formellement, l'influence des chlorures peut s'exercer sans faire intervenir les espèces dissociées. Au contraire, l'équilibre [21] du type acide-base, met nécessairement en jeu un ion indépendant.

Si l'acidité du milieu n'est pas faible par rapport à la concentration en Li Cl, on ne peut négliger comme nous l'avons fait dans le schéma du tableau IX l'intervention de H^+ dans les associations ioniques. La complexité du système est alors accrue, car il faut doubler le nombre des associations possibles (tableau X).

Dans un schéma de ce type, on admet que le palladium divalent est à l'état tétracoordiné sous diverses formes $Pd\ Cl_4\ Li_i\ H_j$, avant de réagir avec l'éthylène. On a donc en solution un ensemble de molécules ou d'ions de charge négative égale à $2 - i - j$ avec $i, j = 0, 1$ ou 2 et $i + j \leqslant 2$. On peut écrire par conséquent une série d'équilibres de la forme :

$$Pd\ Cl_4^{=} + i\ Li^+ + jH^+ \rightleftharpoons (Pd\ Cl_4\ Li_i\ Hj)^{(2 - i - j)-}$$

et de constantes :

TABLEAU IX

Réaction stoechiométrique

Schéma réactionnel proposé pour le cas de solutions réactionnelles de faible acidité

$$\underset{M}{Li\,Cl} \overset{K_{I1}}{\rightleftharpoons} Li^+,\ Cl^- \overset{K_{D1}}{\rightleftharpoons} Li^+ + Cl^- \qquad [13]$$

x_{M1} ... x_{P1} (x_1) ; z_2 ; y_1

$$\overset{K_1}{\rightleftharpoons} \quad z_2 \qquad y_1$$

$$\underset{u_1}{PdCl_4^{=}},\ (Li^+)_2 \overset{\alpha_1}{\rightleftharpoons} \underset{v_1}{PdCl_4^{=}},\ Li^+ + \underset{z_2}{Li^+} \qquad [14]$$

$$\underset{v_1}{PdCl_4^{=}},\ Li^+ \overset{\alpha_2}{\rightleftharpoons} \underset{w}{PdCl_4^{=}} + \underset{z_2}{Li^+} \qquad [15]$$

$$\underset{u_1}{PdCl_4^{=}},\ (Li^+)_2 + C_2H_4 \overset{\beta_1}{\rightleftharpoons} \underset{p_1}{PdCl_3\,C_2H_4^-},\ Li^+ + \underset{x_1}{LiCl} \qquad [16]$$

$$\underset{v_1}{PdCl_4^{=}},\ Li^+ + C_2H_4 \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3\,C_2H_4^-} + \underset{x_1}{LiCl} \qquad [17]$$

$$\underset{w}{PdCl_4^{=}} + C_2H_4 \overset{\beta_3}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3\,C_2H_4^-} + \underset{y_1}{Cl^-} \qquad [18]$$

$$\underset{p_1}{PdCl_3\,C_2H_4^-},\ Li^+ + EtOH \overset{\gamma_1}{\rightleftharpoons} \underset{q_1}{EtOH\,PdCl_2\,C_2H_4} + \underset{x_1}{LiCl} \qquad [19]$$

$$\underset{p_2}{PdCl_3\,C_2H_4^-} + EtOH \overset{\gamma_2}{\rightleftharpoons} \underset{q_1}{EtOH\,PdCl_2\,C_2H_4} + \underset{y_1}{Cl^-} \qquad [20]$$

$$\underset{q_1}{EtOH\,PdCl_2\,C_2H_4} \overset{\delta}{\rightleftharpoons} \underset{r_1}{EtO\,PdCl_2\,C_2H_4^-} + \underset{z_1}{H^+} \qquad [21]$$

$$EtO\,PdCl_2\,C_2H_4 + EtOH \longrightarrow Pd^o + Cl^- + HCl + CH_3 - CH\begin{matrix}OEt\\OEt\end{matrix} \qquad [22]$$

TABLEAU X

REACTION STŒCHIOMETRIQUE

SCHEMA REACTIONNEL COMPLET

$$\underset{x_1}{LiCl} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{z_2}{Li^+} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$\underset{u_1}{PdCl_4^{=},Li_2^{++}} \overset{\alpha_1}{\rightleftharpoons} \underset{v_1}{PdCl_4^{=},Li^+} + \underset{z_2}{Li^+}$$

$$\underset{v_1}{PdCl_4^{=},Li^+} \overset{\alpha_2}{\rightleftharpoons} \underset{w}{PdCl_4^{=}} + \underset{z_2}{Li^+}$$

$$\underset{x_2}{HCl} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{z_1}{H^+} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$\underset{u_2}{PdCl_4^{=},H_2^{++}} \overset{\alpha_3}{\rightleftharpoons} \underset{v_2}{PdCl_4^{=},H^+} + \underset{z_1}{H^+}$$

$$\underset{v_2}{PdCl_4^{=},H^+} \overset{\alpha_4}{\rightleftharpoons} \underset{w}{PdCl_4^{=}} + \underset{z_1}{H^+}$$

$$\underset{u_3}{PdCl_4^{=},Li^+H^+} \overset{\alpha_5}{\rightleftharpoons} \underset{v_1}{PdCl_4^{=},Li^+} + \underset{z_1}{H^+}$$

$$\underset{u_3}{PdCl_4^{=},Li^+H^+} \overset{\alpha_6}{\rightleftharpoons} \underset{v_2}{PdCl_4^{=},H^+} + \underset{z_2}{Li^+}$$

$$\underset{u_1}{PdCl_4^{=},Li_2^{++}} + C_2H_4 \overset{\beta_1}{\rightleftharpoons} \underset{p_1}{PdCl_3C_2H_4^-,Li^+} + \underset{x_1}{LiCl}$$

$$\underset{v_1}{PdCl_4^{=},Li^+} + C_2H_4 \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3C_2H_4^-} + \underset{x_1}{LiCl}$$

$$\underset{w}{PdCl_4^{=}} + C_2H_4 \overset{\beta_3}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3C_2H_4^-} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$\underset{p_1}{PdCl_3C_2H_4^-,Li^+} + EtOH \overset{\gamma_1}{\rightleftharpoons} EtO\,\underset{q_1}{PdCl_2C_2H_4} + \underset{x_1}{LiCl}$$

$$\underset{p_2}{PdCl_3C_2H_4^-} + EtOH \overset{\gamma_2}{\rightleftharpoons} EtO\,\underset{q_1}{PdCl_2C_2H_4} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$\underset{u_2}{PdCl_4^{=},H_2^{++}} + C_2H_4 \overset{\beta'_1}{\rightleftharpoons} \underset{p'_1}{PdCl_3C_2H_4^-,H^+} + \underset{x_2}{HCl}$$

$$\underset{v_2}{PdCl_4^{=},H^+} + C_2H_4 \overset{\beta'_2}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3C_2H_4^-} + \underset{x_2}{HCl}$$

$$\underset{w}{PdCl_4^{=}} + C_2H_4 \overset{\beta_3}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3C_2H_4^-} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$\underset{p'_1}{PdCl_3C_2H_4^-,H^+} + EtOH \overset{\gamma'_1}{\rightleftharpoons} EtO\,\underset{q_1}{PdCl_2C_2H_4} + \underset{x_2}{HCl}$$

$$\underset{p_2}{PdCl_3C_2H_4^-} + EtOH \overset{\gamma_2}{\rightleftharpoons} EtO\,\underset{q_1}{PdCl_2C_2H_4} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$EtO\,\underset{q_1}{PdCl_2C_2H_4} \overset{\delta}{\rightleftharpoons} EtO\,\underset{r_1}{PdCl_2C_2H_4^-} + \underset{z_1}{H^+}$$

$$EtO\,\underset{r_1}{PdCl_2C_2H_4^-} + EtOH \longrightarrow Pd^\circ + Cl^- + HCl + CH_3CH\!<\!\begin{matrix}OEt\\OEt\end{matrix}$$

TABLEAU IX

(Suite)

Signification des notations

- x, y, z, u, v, w, p, q, r, éventuellement indicés représentent les concentrations des espèces situées au dessus de ces symboles, dans le tableau IX, en moles par litre.

- K, α, β, γ, δ, éventuellement indicés représentent les constantes des équilibres écrits sous ces symboles.

- Les indices M, P, D, se rapportent respectivement au chlorure de lithium moléculaire, sous forme de paire d'ions ou dissocié en ions.

- Le symbole Li Cl désigne le chlorure de lithium non dissocié, et qui est donc, soit sous forme moléculaire, soit sous forme de paire d'ions. (La notation H Cl a une signification identique).

- On utilise en outre :

k pour la constante d'ordre un par rapport à l'espèce $EtO\ PdCl_2\ C_2H_4^-$

[ ] pour la concentration des différentes espèces en moles par litre.

m pour la concentration en $PdCl_2$ introduit initialement.

a pour la concentration en acide perchlorique.

b pour la concentration en perchlorate de lithium.

c pour la concentration en chlorure de lithium.

d pour la concentration en acide chlorhydrique, qu'il soit introduit initialement, ou bien formé lors de la réduction du Pd^{++}.

$$K_{i,j} = \frac{C_{i,j}}{\left[Pd\ Cl_4^{=}\right] . \left[Li^+\right]^i . \left[H^+\right]^j} \qquad [23]$$

$C_{i,j}$ étant la concentration de $(Pd\ Cl_4\ Li_i\ H_j)^{(2 - i - j)-}$

D'autre part, l'ensemble des équilibres partant des espèces $(Pd\ Cl_4\ Li_i\ H_j)^{(2 - i - j)-}$ et aboutissant à la forme responsable finale de la réaction peut être représenté par une séquence quelconque d'entre eux. Dans la mesure où les produits intermédiaires restent en très petite concentration, la concentration totale en palladium divalent peut s'écrire :

$$\left[Pd^{++}\right] = \left[Pd\ Cl_4^{=}\right] + \Sigma\ C_{i,j} \qquad [24]$$

et d'après [23]

$$\left[Pd^{++}\right] = \left[Pd\ Cl_4^{=}\right] (1 + \Sigma\ K_{i,j} . \left[Li^+\right]^i . \left[H^+\right]^j)$$

Si la forme finale est $EtO\ Pd\ Cl_2\ C_2H_4^-$, comme nous l'avons supposé par analogie avec le schéma obtenu en milieu aqueux (tableaux IX et X), on peut écrire par exemple dans le cas le plus simple :

$$Pd\ Cl_4^{=} + EtOH + C_2H_4 \rightleftharpoons EtO\ Pd\ Cl_2\ C_2H_4^- + 2\ Cl^- + H^+$$

L'équation de vitesse de la réaction est alors :

$$v = k . \left[EtO\ Pd\ Cl_2\ C_2H_4^-\right]$$

$$= k' \frac{\left[Pd^{++}\right] . \left[C_2H_4\right]}{\left[H^+\right] . \left[Cl^-\right]^2 (1 + \Sigma\ K_{i,j} . \left[Li^+\right]^i . \left[H^+\right]^j)} \qquad [25]$$

A supposer que l'on dispose des valeurs des $K_{i,j}$, l'utilisation rigoureuse de cette expression nécessiterait la connaissance, à chaque instant, des concentrations en Cl^-, Li^+ et H^+, et le calcul de ces variables ferait intervenir des équations difficiles à résoudre.

Pour tenter de vérifier nos hypothèses, on est donc amené à simplifier le schéma qui en découle.

On remarquera tout d'abord que dans le cas d'une association ionique du type $Pd\ Cl_4\ M_2$ (M_2 représentant Li_2, H_2 ou $Li\ H$), le premier cation est nécessairement plus facile à dissocier de l'ensemble que le second, on supposera en exagérant cette propriété, que dans les équilibres :

$$Pd\,Cl_4\,M_2 \rightleftharpoons Pd\,Cl_4\,M^- + M^+$$

$$Pd\,Cl_4\,M^- \rightleftharpoons Pd\,Cl_4^{=} + M^+$$

le premier est très avancé vers la droite, et le second vers la gauche. Ceci revient à admettre que $Pd\,Cl_4^{=}$ et $Pd\,Cl_4\,M_2$ sont en très petite concentration dans la solution, par rapport à $Pd\,Cl_4\,M^-$, et la relation [24] devient :

$$[Pd^{++}] = \Sigma C_{i,j}$$

$$= [Pd\,Cl_4^{=}] \quad (K_{1,0} \cdot [Li^+] + K_{0,1} \cdot [H^+])$$

L'expression [25] se simplifie alors selon :

$$v \simeq k' \frac{[Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{[H^+] \cdot [Cl^-]^2 \cdot (K_{1,0} \cdot [Li^+] + K_{0,1} \cdot [H^+])}$$

En admettant en outre que $K_{1,0} \# K_{0,1}$, on obtient :

$$v \simeq \frac{k'}{K_{1,0}} \cdot \frac{[Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{[H^+] \cdot [Cl^-]^2 \cdot ([Li^+] + [H^+])}$$

D'autres hypothèses vont permettre d'aboutir à une forme encore plus simple de cette équation. En effet, les équilibres de dissociation de Li Cl et de H Cl s'écrivent :

$$Li\,Cl \xrightleftharpoons{K_1} Li^+ + Cl^-$$

$$H\,Cl \xrightleftharpoons{K_2} H^+ + Cl^-$$

En remplaçant les produits $[H^+] \cdot [Cl^-]$ et $[Li^+] \cdot [Cl^-]$ par $K_2 \cdot [H\,Cl]$ et $K_1 \cdot [Li\,Cl]$, il vient :

$$v \simeq \frac{k'}{K_{1,0}} \cdot \frac{[Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{K_2 \cdot [H\,Cl] \cdot (K_1 \cdot [Li\,Cl] + K_2 \cdot [H\,Cl])}$$

En supposant $K_1 \neq K_2$, on peut finalement écrire :

$$v \simeq k'' \frac{[Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{[H\,Cl] \cdot ([Li\,Cl] + [H\,Cl])} \qquad [26]$$

avec $k'' = \dfrac{k'}{K_{1,0} \cdot K_1^2}$

Dans la mesure où la dissociation de H Cl et de Li Cl est peu avancée, ce qu'il est raisonnable de supposer, $[H\,Cl]$ et $[Li\,Cl]$ représentent donc les concentrations réelles de ces deux produits, déduction faite de ce qui est utilisé pour la constitution du complexe.

Au sujet de l'établissement de l'équation précédente, on peut faire les commentaïres suivants :

- On aurait aussi bien pu partir de $Pd\,Cl_2$ au lieu de $Pd\,Cl_4^=$, les $K_{i,j}$ étant modifiés en conséquence par inclusion de $[Cl^-]^2$ au dénominateur, et on obtiendrait :

$$v \simeq k''' \frac{[Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{[H^+]\,(1 + \Sigma\, K_{i,j} \cdot [Cl^-]^2 \cdot [Li^+]^i \cdot [H^+]^j)} \qquad [27]$$

Sous le symbole Σ on a en particulier $K_{0,0} \cdot [Cl^-]^2$, correspondant à $Pd\,Cl_4^=$.

Le fait que la concentration en $Pd\,Cl_2$ soit négligeable dans les conditions d'expérience revient à dire que 1 est petit devant Σ et on est ramené au cas précédent.

- En faisant l'hypothèse que le palladium divalent se trouve entièrement sous forme $Pd\,Cl_4^=$ au départ, on retrouve à partir de l'expression [25] (ou [27]) l'équation relative à la réaction en solution aqueuse.

-Avec les mêmes hypothèses initiales concernant le fait que tout le palladium divalent se trouve à l'état tétracoordiné et avec les mêmes conditions pour i et j (i, j = 0, 1 ou 2 avec $i + j \leq 2$), le calcul de l'équation de vitesse peut être effectué selon le mode donné dans l'annexe III dans le cas du schéma simplifié du tableau IX, en utilisant les différents équilibres intermédiaires.

La forme obtenue pour l'équation de vitesse dépend de la nature supposée du responsable final de la réaction. Afin de vérifier que les hypothèses faites sont valables, il convient de montrer que les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec l'équation de vitesse déduite de ces hypothèses (équation [26]).

On a montré, dans la présentation des résultats expérimentaux, que la réaction est effectivement d'ordre un par rapport à l'éthylène (voir 3.2.2 et figure 10). Ceci a été obtenu en suivant, à volume constant, la pression d'éthylène en fonction du temps, les concentrations en $Pd\ Cl_2$, en chlorure et en acide étant maintenues constantes en cours de réaction grâce à l'action de la parabenzoquinone.

De même, l'ordre un par rapport au chlorure de palladium a été établi, que ce soit dans le cas de la réaction stoechiométrique (voir 3.3.1 et figure 12) ou dans celui de la réaction catalytique (voir 3.3.2 et figure 13). Pour cela, les concentrations des autres espèces réactives ou inhibitrices ont été maintenues constantes.

Dans une autre série d'expériences effectuée sans acide initial et pour laquelle, la concentration initiale en $Pd\ Cl_2$ et la pression d'éthylène ont été maintenues constantes, on a montré (voir 3.4.3.1 et figure 22) que la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle à la concentration en Li Cl, que ce soit à avancement nul, ou à faible avancement. Le terme [H Cl] étant alors négligeable devant [Li Cl], l'équation [26] rend donc compte de ce fait expérimental.

La série d'expériences précédente a également permis de montrer que la vitesse courante est inversement proportionnelle à une espèce liée à l'acide libéré en cours de réaction (voir 3.4.2.2. c et figure 21) Compte tenu du schéma proposé dans cette discussion, cette espèce peut donc être identifiée à H Cl, et l'équation [26] rend à nouveau compte du phénomène observé.

A titre d'illustration, on a cherché à vérifier plus précisément cette équation en calculant pour l'ensemble des points expérimentaux d'une série d'expériences la valeur du terme :

$$R = \frac{[Pd^{++}]}{[H\,Cl]\cdot([Li\,Cl]+[H\,Cl])} \qquad [28]$$

La série d'expériences choisie est celle dans laquelle on a opéré à pression constante d'éthylène, sans acide initial, à concentration initiale constante en $Pd\,Cl_2$, et en faisant varier la concentration initiale en Li Cl (voir figures16, 21 et 22).

Pour le calcul, il a été tenu compte de la fraction des chlorures compléxée par $Pd\,Cl_2$ pour donner le complexe tétrachloropalladeux.

Le bilan sur les chlorures s'écrit en effet :

$$[Li\,Cl] + [H\,Cl] = c + d - 2\,m$$

On a également admis que la quantité de chlorures complexée par $Pd\,Cl_2$ provient de H Cl et Li Cl proportionnellement à leurs concentrations respectives, ce qui est à peu près justifié dans le cadre des approximations faites ($K_2 \neq K_1$ et dissociation peu avancée de H Cl et de Li Cl).

Dans ces conditions, les valeurs à prendre en considération pour le calcul de l'expression [28] sont :

$$[Li\,Cl] = \frac{c\ (c + d - 2\,m)}{c + d}$$

$$[H\,Cl] = \frac{d\ (c + d - 2\,m)}{c + d}$$

Les résultats du tableau XI montrent que l'expression [26] est valable en cinétique courante sur une expérience donnée.

TABLEAU XI

Réaction stoechiométrique

Exemple de vérification de l'équation de vitesse [26] en cinétique courante

$[PdCl_2]_o = 0,0089$ mole.l^{-1} , $p_{C_2H_4} = 390$ mm de mercure

$[LiCl]_o = 0,437$ mole.l^{-1}

$[Pd^{++}] \cdot 10^3$ mol. l^{-1}	$v \cdot 10^5$ mol.l^{-1} . mn^{-1}	R mol.l^{-1}	$\frac{v}{R} \cdot 10^5 = k'' \cdot [C_2H_4] \cdot 10^5$ mol.$^2 l^{-2}$. mn^{-1}
7,18	22,01	5,05	4,35
6,61	15,59	3,46	4,51
6,03	11,58	2,51	4,62
5,46	8,81	1,87	4,70
4,88	6,78	1,43	4,75
4,31	5,22	1,09	4,78
3,74	3,99	0,83	4,78
3,16	3,00	0,63	4,75
2,59	2,19	0,46	4,70
2,01	1,52	0,33	4,60
1,44	0,97	0,21	4,49
			Moyenne : 4,64

Le tableau XII rassemble les valeurs moyennes du terme :

$\frac{v}{R} = k'' \cdot [C_2H_4]$ obtenues pour les différentes expériences de la série étudiée. A condition que la concentration en chlorure de lithium ne soit pas trop faible (la valeur limite du rapport $\frac{[LiCl]}{[PdCl_2]}$ doit être voisine de 10 dans le cas présent), l'accord obtenu est satisfaisant. Rapportée à une même concentration d'éthylène, la constante cinétique apparente $k'' \cdot [C_2H_4]$ est proche de $4,6 \cdot 10^{-5}$ mole^2 . litre^{-2} . mn^{-1}. Toutefois, une certaine dérive est observée.

TABLEAU XII

Réaction stoechiométrique

Comparaison des valeurs moyennes de $k'' \cdot [C_2H_4]$ des différentes expériences de la série étudiée

$[PdCl_2]_o = 0,0089$ mol.l^{-1} , $p_{C_2H_4} \# 390$ mm Hg

Sans acide ni perchlorate initialement.

$[C_2H_4] \cdot 10^3$ en mol.l^{-1}	$[LiCl]_o$ mole.l^{-1}	$10^5 \cdot k'' [C_2H_4]$ mol.^{2} l^{-2} mn^{-1}	$10^5 \cdot k'' \cdot [C_2H_4]$ * mol.^{2} l^{-2} . mn^{-1}	
31,1	0,044	3,43	3,03	
31,0	0,107	4,98	4,42	Moyenne :
28,4	0,348	4,62	4,48	
28,1	0,437	4,64	4,54	4,6
27,5	0,601	4,84	4,84	

* Dans cette colonne, le produit $k'' \cdot [C_2H_4]$ est rapporté à une même concentration d'éthylène soit $27,5 \cdot 10^{-3}$ mol.l^{-1}.

4.2.- Influence du perchlorate de lithium.

Si le milieu réactionnel contient, outre Li Cl et H Cl, des ions perchlorate, il faut ajouter aux équilibres de dissociation de ces deux espèces, les équilibres correspondant à $LiClO_4$ et $HClO_4$. La résultante du système est l'équilibre de double décomposition :

$$\underset{b+y}{LiClO_4} + \underset{d+y}{HCl} \overset{K}{\rightleftharpoons} \underset{a-y}{HClO_4} + \underset{c-y}{LiCl} \qquad [29]$$

dans lequel y représente le déplacement de l'équilibre par rapport aux concentrations initiales des différents composés.

Dans la mesure où les équilibres de dissociation composants sont peu avancés, la concentration à l'équilibre des espèces non dissociées peut être calculée simplement à partir d'une équation du deuxième degré :

$$K (b+y)(d+y) = (a-y)(c-y)$$

L'addition de perchlorate au milieu réactionnel aura donc pour effet de modifier la répartition des chlorures entre les deux formes possibles : Li Cl ou H Cl.

Si l'on se réfère à l'équation de vitesse [26] établie précédemment, on constate que l'influence du perchlorate sur la cinétique de la réaction sera due essentiellement à la modification de concentration de H Cl, puisque la somme [H Cl] + [Li Cl] n'est pas affectée. Il apparaît donc immédiatement d'après l'équilibre [29] que pour un même avancement de la réaction, l'addition de $Li Cl O_4$ aura pour effet d'augmenter la vitesse : conclusion en accord avec les faits expérimentaux (voir 3.4.3.1 d et figure 25).

De même l'addition de $H Cl O_4$ augmente la concentration en H Cl et diminue la vitesse (voir 3.4.2.2. et figures 14 et 18).

Pour préciser quantitativement l'influence de $Li Cl O_4$ et $H Cl O_4$ sur la vitesse de réaction, on peut, si l'on connaît K calculer la répartition à l'équilibre des différentes espèces en partant de leurs concentrations analytiques. On déduira de ce calcul, la concentration effective de H Cl qui sera portée dans l'équation de vitesse après déduction de la fraction complexée par $Pd Cl_2$, selon le mode que nous avons déjà signalé.

En fait, la constante K n'étant pas connue, nous avons recherché, par optimisation numérique, le couple de valeurs de K et $k'' \cdot [C_2H_4]$ qui rend compte au mieux des résultats expérimentaux pour une série d'expériences donnée.

Le principe de la méthode est donnée dans l'annexe IV.

La signification des résultats étant évidemment liée à la validité de l'équation de vitesse, on a limité les calculs aux cas des expériences mettant en oeuvre des concentrations suffisamment élevées en chlorure de lithium puisque l'on a montré, en l'absence de perchlorate, que cette équation n'est pas valable pour les faibles concentrations en chlorure.

Les résultats de ces calculs montrent que le système d'équations :

$$K = \frac{[Li Cl] \cdot [H Cl O_4]}{[H Cl] \cdot [Li Cl O_4]}$$

$$v = \frac{k'' [Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{[H Cl] \cdot ([H Cl] + [Li Cl])}$$

rend compte assez convenablement des faits expérimentaux.

Le tableau XIII permet de comparer, à titre d'exemple, les vitesses expérimentales et les vitesses calculées après optimisation des constantes K et $k'' . [C_2H_4]$ dans le cas d'une série d'expériences où l'on a mis en oeuvre Li Cl et $LiClO_4$ à concentration totale constante sans acide initial.

Il faut toutefois remarquer que le couple de valeurs optimales n'est pas rigoureusement le même pour toutes les séries étudiées, bien que l'ordre de grandeur soit respecté (tableau XIV).

Les écarts observés peuvent être attribués dans une certaine mesure, à l'influence de l'eau, paramètre mal contrôlé qui exerce des effets assez considérables sur la vitesse de réaction ainsi que nous l'avons vu.

Etant donné l'accord relativement satisfaisant des constantes K et $k'' . [C_2H_4]$ obtenues pour chaque série d'expériences traitée séparément, on a essayé d'appliquer la méthode d'optimisation à l'ensemble des résultats expérimentaux obtenu par le regroupement des cinq séries d'expériences du tableau XIV. On obtient alors la valeur 0,6 pour K et $5,7 . 10^{-5}$ $mole^2.l.^{-2}\ mn^{-1}$ pour $k'' . [C_2H_4]$, l'erreur relative moyenne entre les valeurs expérimentale et calculée de la vitesse étant de 18 %.

A titre d'illustration, on a porté sur les figures 29 et 30, les courbes théoriques calculées avec les valeurs de K et $k''. [C_2H_4]$ optimalisés d'une part dans chaque série d'expériences (voir tableau XIV), d'autre part, pour l'ensemble des cinq séries. Ces valeurs calculées sont comparées avec les points expérimentaux obtenus pour chaque série.

On peut constater le résultat satisfaisant de cette comparaison.

T A B L E A U XIII

REACTION STOECHIOMETRIQUE
COMPARAISON DES VITESSES EXPERIMENTALES ET CALCULEES
CONDITIONS EXPERIMENTALES DE LA SERIE
PRESSION D ETHYLENE = 390 MILLIMETRES DE MERCURE
CHLORURE DE PALLADIUM INITIAL = 0.0089 MOLE PAR LITRE
CHLORURE DE LITHIUM + PERCHLORATE DE LITHIUM = 0.601 MOLE PAR LITRE
SANS ACIDE

CONCENTRATION INITIALE EN LICL (MOLE/LITRE)	AVANCEMENT DE LA REACTION (0/0)	VITESSE EXPERIMENTALE (MOLE/LITRE/MINUTE)	VITESSE CALCULEE (MOLE/LITRE/MINUTE)	ERREUR + RELATIVE
	19.3	3.807000000E-03	4.312418550E-03	1.244962430E-01
	25.7	2.498000000E-03	2.848424680E-03	1.510874830E-01
	32.2	1.769000000E-03	1.995199820E-03	1.201848180E-01
	38.6	1.304000000E-03	1.443246020E-03	1.013713500E-01
	45.1	9.815000000E-04	1.063026100E-03	7.975060500E-02
.104	51.6	7.449000000E-04	7.889627200E-04	5.749830680E-02
	57.6	5.644000000E-04	5.851782020E-04	3.614926220E-02
	64.5	4.227000000E-04	4.291935620E-04	1.524505410E-02
	71.0	3.091000000E-04	3.077123470E-04	-4.499433590E-03
	77.4	2.165000000E-04	2.122271180E-04	-1.993287580E-02
	83.8	1.410000000E-04	1.348119290E-04	-4.487166730E-02
	19.3	2.060000000E-03	2.252904260E-03	8.945445960E-02
	25.7	1.423000000E-03	1.509336660E-03	5.888193970E-02
	32.2	1.040000000E-03	1.071666470E-03	2.999192650E-02
	38.6	7.836000000E-04	7.853781130E-04	2.266587390E-03
	45.1	5.998000000E-04	5.857640710E-04	-2.367806010E-02
.145	51.6	4.614000000E-04	4.400311670E-04	-4.741090270E-02
	57.6	3.534000000E-04	3.301533860E-04	-6.801696590E-02
	64.5	2.671000000E-04	2.448619560E-04	-8.687381570E-02
	71.0	1.968000000E-04	1.774496490E-04	-1.034087860E-01
	77.4	1.387000000E-04	1.236498960E-04	-1.147330680E-01
	83.8	9.025000000E-05	7.933740220E-05	-1.286958550E-01
	19.3	7.135000000E-04	6.845555920E-04	-4.140666210E-02
	25.7	4.881000000E-04	4.659523590E-04	-4.642856450E-02
	32.2	3.543000000E-04	3.359823190E-04	-5.307301250E-02
	38.6	2.655000000E-04	2.499620690E-04	-6.028736730E-02
	45.1	2.022000000E-04	1.891865660E-04	-6.649913610E-02
.284	51.6	1.548000000E-04	1.441661400E-04	-7.113755650E-02
	57.6	1.180000000E-04	1.096840450E-04	-7.304819730E-02
	64.5	8.883000000E-05	8.246302300E-05	-7.434017920E-02
	71.0	6.523000000E-05	6.055924010E-05	-7.426326030E-02
	77.4	4.589000000E-05	4.274545150E-05	-7.095464490E-02
	83.8	2.983000000E-05	2.777794430E-05	-7.124210670E-02
	19.3	5.491000000E-04	4.938558890E-04	-1.059391940E-01
	25.7	3.667000000E-04	3.370689560E-04	-8.420673730E-02
	32.2	2.634000000E-04	2.437019490E-04	-7.768872090E-02
	38.6	1.962000000E-04	1.817860960E-04	-7.625586090E-02
	45.1	1.483000000E-04	1.379469710E-04	-7.233633850E-02
.348	51.6	1.122000000E-04	1.053896350E-04	-6.259824390E-02
	57.6	8.397000000E-05	8.038436330E-05	-4.360329962E-02
	64.5	6.155000000E-05	6.058509310E-05	-1.580064970E-02
	71.0	4.370000000E-05	4.460142620E-05	2.041702390E-02
	77.4	2.957000000E-05	3.155706320E-05	6.501418780E-02
	83.8	1.847000000E-05	2.055615540E-05	1.069106300E-01
	19.3	3.484000000E-04	3.470240150E-04	-3.957255430E-03
	25.7	2.356000000E-04	2.374190340E-04	7.691167840E-03
	32.2	1.690000000E-04	1.720589260E-04	1.793781430E-02
	38.6	1.247000000E-04	1.286451840E-04	3.114472960E-02
	45.1	9.309000000E-05	9.784464520E-05	4.980390230E-02
.437	51.6	6.967000000E-05	7.492159160E-05	7.263961240E-02
	57.6	5.194000000E-05	5.727302560E-05	9.766281190E-02
	64.5	3.830000000E-05	4.326167720E-05	1.216668750E-01
	71.0	2.772000000E-05	3.191786060E-05	1.467770670E-01
	77.4	1.938000000E-05	2.263130190E-05	1.547822430E-01
	83.8	1.263000000E-05	1.477348590E-05	1.564389240E-01

+ ERREUR RELATIVE = 2(VCALCULEE-VEXPERIMENTALE) / (VCALCULEE+VEXPERIMENTALE)

TABLEAU XIV

Réaction stoechiométrique

Optimisation des constantes K et k''. $[C_2H_4]$ sur cinq séries d'expériences

$[PdCl_2]_o$ = 0,0089 mole par litre

$p_{C_2H_4}$ # 390 millimètres de mercure.

Conditions particulières de chaque série d'expériences	Résultat de l'optimisation sur chaque série	
	K	$k'' . [C_2H_4]$ $mol.^2.l^{-2}.mn^{-1}$
$[HClO_4]_o$ = 0,0 $mol.l^{-1}$ $[LiClO_4]_o$ = 0,0 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o$ = 0,107 à 0,601 $mol.l^{-1}$ (voir figures 16, 21 et 22)	-	$4,6 . 10^{-5}$
$[HClO_4]_o$ = 0,0 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o$ = 0,104 à 0,437 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o + [LiClO_4]_o$ = 0,601 $mol.l^{-1}$ (voir figures 23 et 24)	0,38	$6,0 . 10^{-5}$
$[HClO_4]_o$ = 0,099 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o$ = 0,104 à 0,211 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o + [HClO_4]_o + [LiClO_4]_o$ = 0,601 $mol.l^{-1}$ (voir figure 24)	0,24	$7,8 . 10^{-5}$
$[HClO_4]_o$ = 0,19 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o$ = 0,104 à 0,2 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o + [HClO_4]_o + [LiClO_4]_o$ = 0,601 $mol.l^{-1}$ (voir figures 15 et 24)	0,32	$7,65 . 10^{-5}$
$[LiCl]_o$ = 0,104 $mol.l^{-1}$ $[HClO_4]_o$ = 0,079 à 0,425 $mol.l^{-1}$ $[LiCl]_o + [HClO_4]_o + [LiClO_4]_o$ = 0,601 $mol.l^{-1}$ (voir figures 14 et 18)	0,27	$8,95 . 10^{-5}$

5.- CONCLUSION.

Sans remettre en cause les processus fondamentaux qui permettent d'expliquer l'oxydation de l'éthylène par le chlorure palladeux en milieu aqueux, l'étude de cette même réaction dans l'éthanol démontre l'influence complexe du milieu sur l'aspect quantitatif des phénomènes.

Si on retrouve en effet assez clairement l'ordre un pour l'éthylène et le palladium, l'effet inhibiteur des sels et des acides ne peut s'interpréter quantitativement, sur la base du schéma réactionnel classique que, moyennant un ensemble d'hypothèses déduites des propriétés physicochimiques du solvant. Ces hypothèses admettent l'existence d'espèces ioniques éventuellement complexes et non dissociées. Elles permettent de formuler une équation de vitesse approchée, dans laquelle la fonction inhibitrice s'identifie avec le produit de la concentration analytique en acide chlorhydrique par la somme des concentrations en chlorure de lithium et en acide chlorhydrique. Cette équation s'écrit :

$$v = \frac{k'' \cdot [Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{([LiCl] + [HCl]) \cdot [HCl]}$$

L'intervention de l'acide perchlorique et du perchlorate de lithium sur la vitesse de la réaction étudiée se manifeste par le jeu d'un équilibre de double décomposition entre les différents sels et acides présents dans le milieu. Cet équilibre, de constante K , s'écrit :

$$LiClO_4 + HCl \overset{K}{\rightleftharpoons} HClO_4 + LiCl$$

La résolution d'une équation du deuxième degré permet alors de calculer les concentrations effectives de H Cl et Li Cl, devant être prises en compte dans l'équation de vitesse.

La vérification de l'équation de vitesse, impossible par les procédés classiques d'intégration, a été réalisée dans le cas général par une méthode d'optimisation permettant de rechercher le couple de valeurs des constantes k'' et K qui rendent compte au mieux des résultats expérimentaux préalablement traduits en termes de vitesse par dérivation numérique des courbes concentration-temps. L'ampleur des calculs à effectuer, aussi bien pour la dérivation que pour l'optimisation a nécessité l'utilisation de l'ordinateur. Compte tenu des facteurs aléatoires importants introduits en particulier par la présence d'eau, difficilement contrôlable, dans le milieu réactionnel, la vérification ainsi réalisée est satisfaisante.

Les approximations consenties pour aboutir à une formulation relativement simple de l'équation de vitesse limitent toutefois la sensibilité de cette dernière pour la traduction quantitative des phénomènes, particulièrement

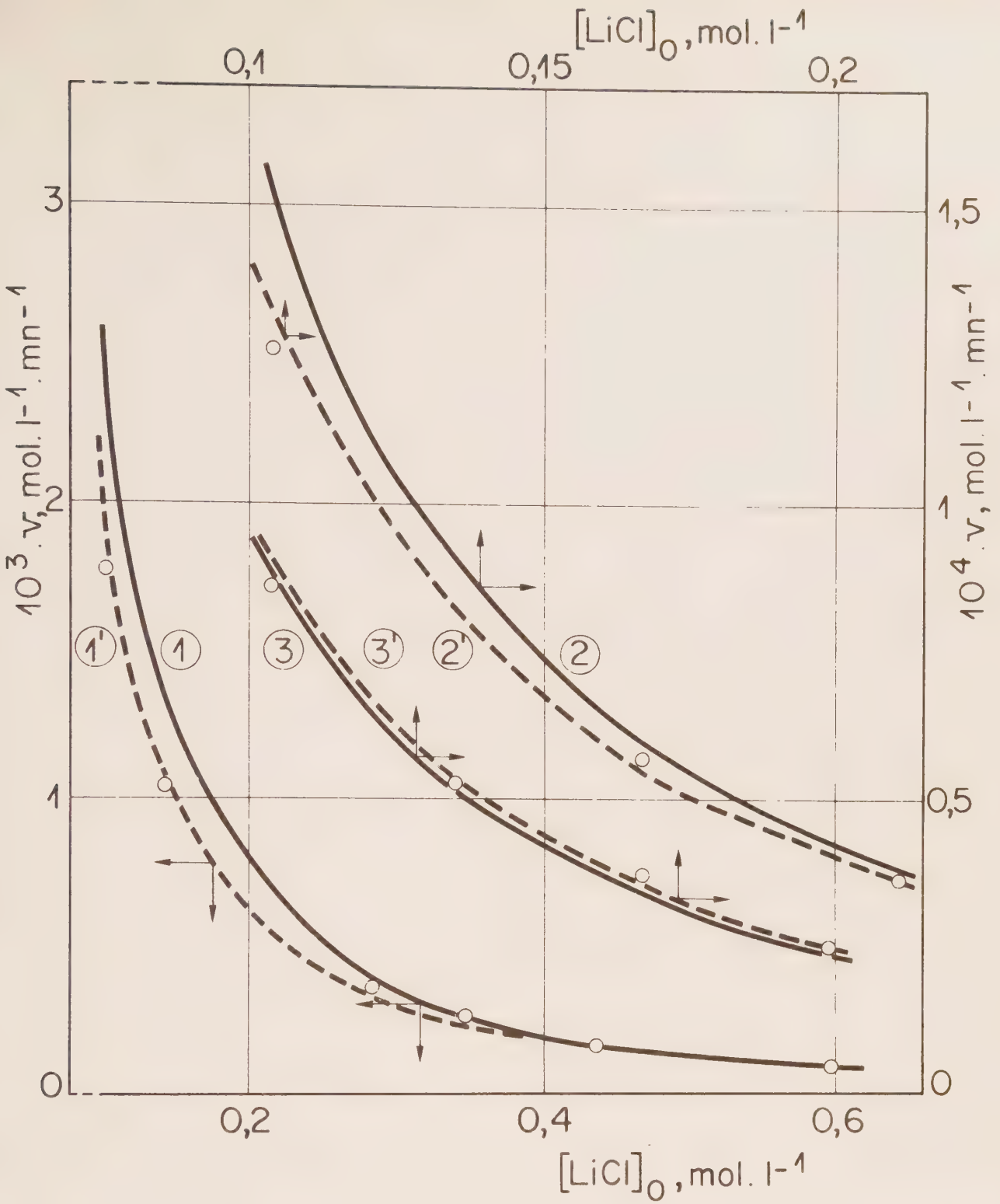


Fig. 29 _ Réaction stœchiométrique. Comparaison des vitesses calculées d'après l'optimisation sur chaque série d'expériences (courbes en tirets) et d'après l'optimisation sur cinq séries (courbes en traits pleins) avec les valeurs expérimentales (○), à un même avancement de 32 %. $[PdCl_2]_0 = 0{,}0089$ mol. l^{-1}; $p_{C_2H_4}$ # 390 mm Hg ; $[LiCl]_0 + [HClO_4]_0 + [LiClO_4]_0 = 0{,}601$ mol. l^{-1}; $[HClO_4]_0$ en mol. l^{-1} : ① et ①' = 0,0 , ② et ②' = 0,099; ③ et ③' = 0,19.

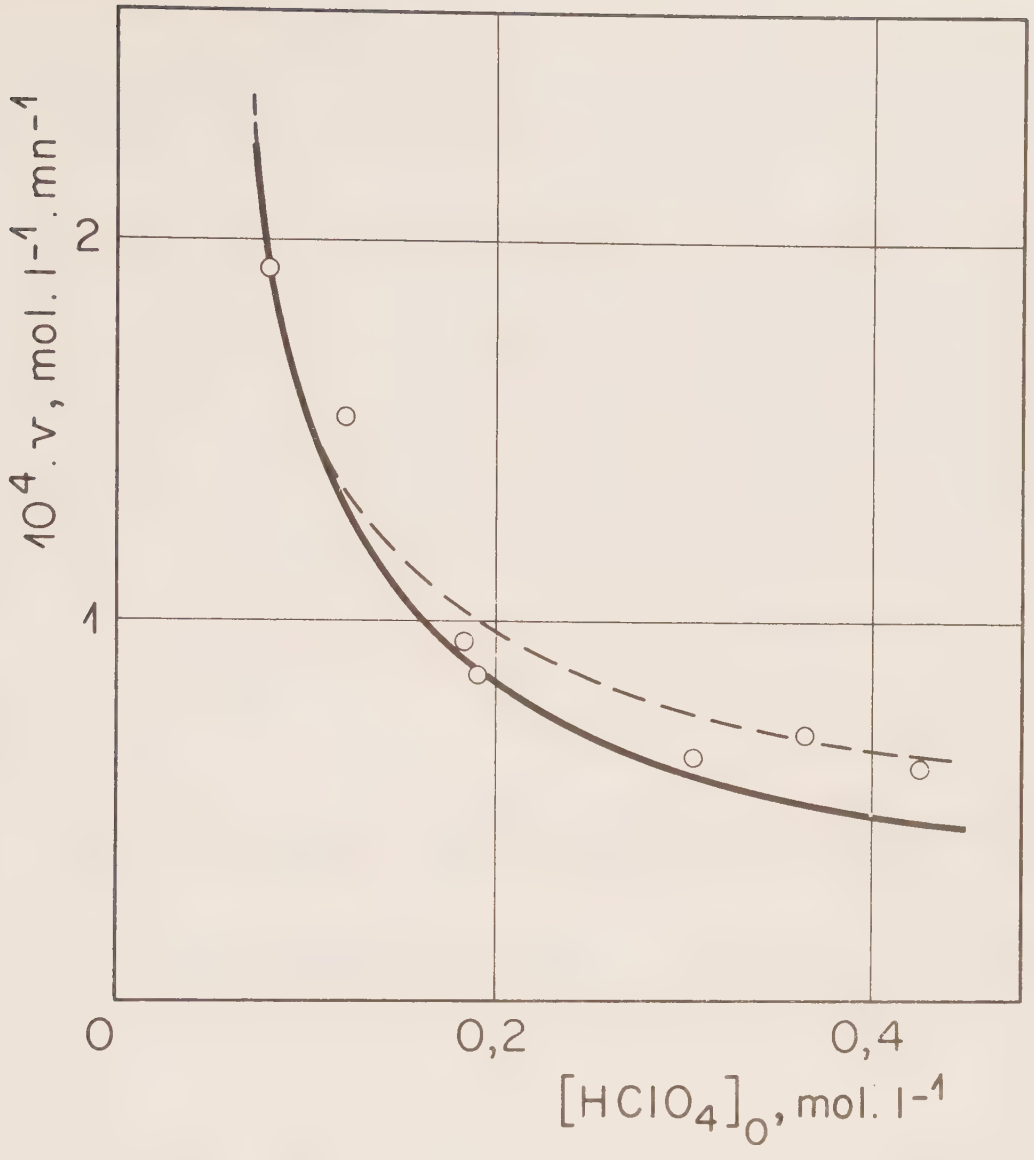


Fig.30 _ Réaction stœchiométrique . Comparaison des vitesses calculées d'après l'optimisation sur cette série d'ex--périences (courbe en tirets) et d'après l'optimisation sur cinq séries (courbe en trait plein) avec les valeurs expérimentales (○) à un même avancement de 32%. Concentrations initiales en mol. l^{-1}: $PdCl_2 = 0{,}0089$; $LiCl = 0{,}104$; $LiCl + LiClO_4 + HClO_4 = 0{,}601$; $p_{C_2H_4}$ #390 mm Hg.

lorsqu'on s'écarte d'un domaine de concentrations relativement élevées en chlorures. (Pour une concentration de 0,0089 mole par litre en $PdCl_2$, la vérification de l'équation de vitesse a été satisfaisante jusqu'à des valeurs d'environ 0,1 mole par litre pour la concentration en Li Cl).

En vue d'une étude plus détaillée de la réaction, visant à obtenir des renseignements significatifs sur l'étape cinétique proprement dite, le présent travail ne constitue qu'une première phase. Il a néanmoins permis de préciser la nature des phénomènes à prendre en considération et démontré la complexité de l'outil cinétique à mettre en oeuvre. Cette complexité serait certainement accrue par la présence de chlorure cuivrique. Dans ce cas, les conditions préalables à une étude cinétique de la réaction seraient la mise en évidence des différentes espèces pouvant résulter de la complexation des sels métalliques, ainsi que la détermination des relations d'équilibre qui règlent leur répartition.

6.- PARTIE EXPERIMENTALE.

6.1.- Solvant.

L'éthanol utilisé dans cette étude a été obtenu en distillant sous atmosphère d'azote de l'éthanol absolu, selon la méthode donnée par VOGEL (59).

Le solvant ainsi distillé contient entre 0,04 et 0,2 % poids d'eau, et est très hygroscopique. Il a été conservé sous azote.

6.2.- Réactifs.

On a utilisé du chlorure de palladium à 60 % de palladium, fourni par la Compagnie des métaux précieux. La valeur théorique pour le produit pur est de 60,01 % (60) .

Les autres sels, à savoir, Li Cl, $LiClO_4$, $Ba(ClO_4)_2$ sont les sels anhydres et purs de SERLABO ou de B.D.H.

L'azoture de sodium est un produit MERCK.

6.3.- Préparation des solutions.

a) - Solutions-mères de $PdCl_2$ dans l'éthanol.

Ces solutions, dont les concentrations sont comprises entre 0,1 et 0,2 mole par litre sont impossibles à réaliser, si nous n'ajoutons pas un chlorure tel que Li Cl. De plus, pour une bonne solubilisation du chlorure de palladium à de telles concentrations, il convient de chauffer légèrement la solution avant de l'ajuster au volume désiré.

b) - Solutions éthanoliques de $LiCl$, $LiClO_4$ et $Ba(ClO_4)_2$.

La préparation de ces solutions ne pose pas de problèmes si ce n'est le caractère extrèmement hygroscopique de $LiCl$. Ces solutions contiennent au maximum 0,4 % poids d'eau.

c) - Solutions d'acide perchlorique dans l'éthanol.

Pour préparer ces solutions, la méthode consiste à faire réagir H_2SO_4 100 % avec $Ba(ClO_4)_2$ dans l'éthanol puis à éliminer le précipité de $BaSO_4$. On a en effet la réaction :

$$H_2SO_4 + Ba(ClO_4)_2 \longrightarrow \underline{BaSO_4}\downarrow + 2\ HClO_4$$

- Préparation de H_2SO_4 100 %

Pour obtenir H_2SO_4 100 %, on ajoute goutte à goutte de l'oléum à 65 % SO_3 dans de l'acide sulfurique à 96 %. L'évolution de la solution est contrôlée par conductimétrie et on arrête l'addition d'oléum lorsque la conductivité minimum est atteinte. On vérifie alors, que le point de congélation du liquide obtenu correspond à celui de H_2SO_4 pur.

- Préparation de la solution éthanolique de $HClO_4$

Après l'introduction d'une certaine quantité de H_2SO_4 100 % dans un peu d'éthanol, on ajoute le plus rapidement possible la quantité stoechiométrique correspondante de $Ba(ClO_4)_2$ à partir d'une solution éthanolique de ce dernier produit. Après une bonne homogénéisation de la solution obtenue, on centrifuge jusqu'à ce que la décantation du précipité de $BaSO_4$ soit complète.

Sur de petites prises de la solution surnageante, on vérifie alors que la solution ne précipite plus à l'addition de H_2SO_4 ou de $Ba(ClO_4)_2$. Quand il y a précipitation, on ajoute la solution adéquate jusqu'à absence de précipitation.

Le dosage de la solution finalement obtenue montre, que l'on retrouve 75 à 90 % de l'acide introduit et que cette solution contient 3 à 4 % poids d'eau.

Cela peut s'expliquer par une ou plusieurs des réactions suivantes :

$$2\ EtOH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2O + (Et)_2O$$

$$EtOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_4HEt + H_2O$$

$$EtOH + SO_4HEt \rightleftharpoons SO_4(Et)_2 + H_2O$$

d) - Solutions éthanoliques de H Cl.

Ces solutions sont obtenues par barbottage de gaz H Cl dans l'éthanol. Le gaz est préalablement desséché par passage dans H_2SO_4 100 %.

6.4.- Problème de l'eau dans les solutions réactionnelles.

On a vu que toutes nos solutions contiennent un peu d'eau, et principalement les solutions d'acide perchlorique. En outre, cette quantité d'eau varie quelque peu, selon l'éthanol distillé utilisé, la quantité d'eau absorbée par Li Cl et l'éthanol lors du minimum de manipulations des solutions au contact de l'air, et éventuellement selon la solution de $HClO_4$ utilisée.

Pour réaliser chaque série d'expériences, on a toujours opéré à partir des mêmes solutions-mères des différents composés ajoutés dans l'éthanol.

Ainsi, dans le cas où les solutions réactionnelles ne contiennent pas d'acide perchlorique, le pourcentage d'eau peut être considéré comme constant dans une série d'expériences.

Dans le cas où la concentration d'acide perchlorique est maintenue constante, la quantité d'eau présenté est encore constante, mais plus forte que précédemment.

Enfin, lorsque l'on a étudié l'influence de la concentration initiale en acide perchlorique, la quantité d'eau varie d'une expérience à l'autre. Les résultats expérimentaux montrent que la présence de cette eau empêche d'isoler de façon rigoureuse l'influence de l'acide perchlorique.

6.5.- Dosage de l'eau.

L'eau contenue dans les solutions éthanoliques a été dosé par chromatographie en phase gazeuse :

Appareil :	AEROGRAPH 200
Colonne :	longueur = 1 mètre diamètre intérieur = 2 mm support = PORAPAK R 100 - 120 mesh.
Gaz Vecteur :	hélium , 2l./h.
Température :	140 °C
Injection :	environ 1 µl.

6.6. - Etude cinétique par spectrophotométrie.

Dans le cas de l'étude cinétique de la réaction sans réoxydation du palladium, on a mesuré l'absorption du complexe azoture de sodium-Pd^{++} dans des cuves de quartz de 1cm de largeur, avec un spectrophotomètre ultraviolet JOBIN et YVON, type "MAROC".

On a opéré à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du complexe, soit 315 nm

6.7. - Identification du produit de réaction.

Cette identification a été faite par chromatographie en phase gazeuse.

Appareil :	AEROGRAPH 350 AB
Colonne :	longueur = 6 mètres diamètre intérieur = 4 mm
Support :	support CHROMOSORB W 45-60 mesh.
Gaz vecteur :	hélium , 3 l./h.
Température :	130 °C
Injection :	10 à 30 µl.

6.8. - Identification du βchloro-éthoxy-éthane

Dans un milieu constitué par 0,15 mole de Li Cl, 0,5 mole de $Cu Cl_2$, 1 g. de $Pd Cl_2$ et 150 cm^3 de C_2H_5OH ; on fait passer pendant 6 heures, à raison de 150 cc/mn., un courant gazeux constitué par 36 % de O_2 et 64 % de C_2H_4. La température du réacteur est de 65 °C. Le milieu réactionnel est alors dilué par un volume égal d'eau. Après avoir séparé la phase organique, on distille la phase aqueuse. Les fractions comprises entre 50 et 80 °C sont ajoutées à la phase organique décantée. Le tout est repris par un égal volume d'eau acidulée par H_2SO_4 et soumis à une nouvelle distillation. La fraction distillant au voisinage de 78°C est lavée deux fois à l'eau, puis séchée.

L'indice de réfraction de cette fraction est identique à celui du βchloro-éthoxy-éthane (n_D^{20} trouvé = 1,411 , n_D^{20} théorique = 1,412).

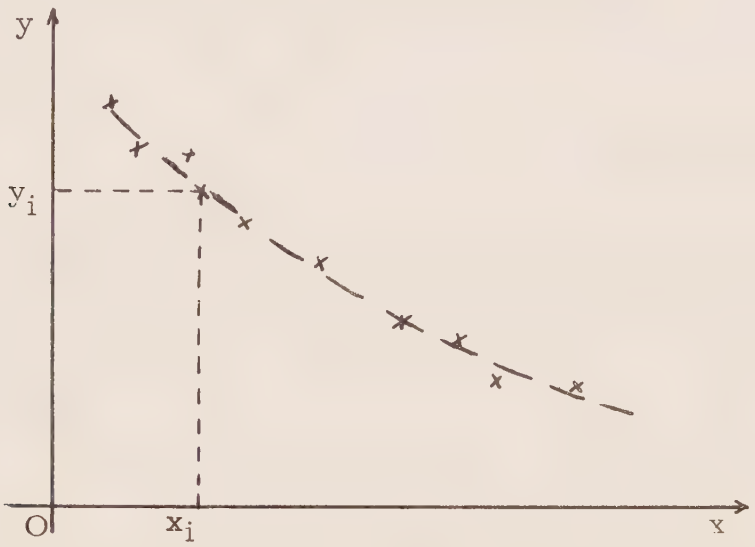
Le produit obtenu présente en outre, les mêmes bandes d'absorption infra-rouge et le même temps de rétention sur colonne de chromatographie en phase gazeuse que le β chloro-éthoxy-éthane obtenu par solvolyse du sulfate d'éthyle par la chlorhydrine.

ANNEXE I

Dérivation numérique des courbes expérimentales

- Principe de la méthode.

On considère des couples de valeurs expérimentales (x_i, y_i) que l'on peut représenter sur un diagramme à deux dimensions et auxquels correspond une courbe moyenne inconnue $y = f(x)$.



Pour calculer la dérivée de cette courbe en un point quelconque (x, y) , on essaiera de trouver une fonction qui, moyennant un ajustement de ses paramètres pourra être assimilée à la courbe réelle au voisinage du point choisi. Connaissant alors l'équation exacte de cet arc de courbe, on pourra calculer les coordonnées de deux points de cet arc, symétriques par rapport au point (x, y) et assimiler la dérivée cherchée à la pente de la sécante passant par ces deux points.

On se donnera à priori une équation susceptible de représenter la courbe inconnue $y = f(x)$. Par la méthode des moindres carrés, on ajustera les paramètres de cette équation de façon à se rapprocher aussi précisément que possible des valeurs expérimentales. Si la fonction arbitraire est trop différente de la fonction réelle inconnue, la courbe moyenne obtenue peut s'écarter notablement en certains points de la courbe réelle, et en ce cas, la dérivée en ce point serait fortement erronée. Pour éviter cet inconvénient, on est amené à pondérer les valeurs expérimentales intervenant dans la méthode des moindres carrés, de façon à donner plus de poids aux points voisins du point (x, y) qu'aux points éloignés. Cette pondération fait intervenir un facteur appelé "facteur de lissage" que l'on pourra ajuster, par tatonnement, au type de courbe que l'on doit traiter.

Le traitement des résultats selon cette méthode fait appel à un sous-programme FORTRAN : " LISSAGE " mis au point par M. LAPORTE , Ingénieur au Centre de Mathématiques Appliquées de l'Institut Français du Pétrole.

On a utilisé l'ordinateur CONTROL DATA 6 600, à l'Institut Français du Pétrole.

- Application de la méthode à la dérivation des courbes $D = f(t)$.

On s'est donné une fonction théorique de la forme :

$$t = A \ln D + B . D + C$$

C'est donc en fait la courbe $t = g(D)$ qui est lissée selon la méthode décrite ci-dessus.

On fournit à l'ordinateur, par un ordre de lecture du programme principal, les données expérimentales t_i, D_i correspondant à chaque expérience et l'on recueille pour un certain nombre de valeurs de D choisies à priori, la valeur de t calculée après lissage, la valeur de la vitesse correspondante en mole.l^{-1} . mn^{-1} et la valeur de $F' = \frac{[Pd\ Cl_2]}{v}$. Pour chaque courbe, on vérifie par représentation graphique, que la courbe lissée s'intègre correctement parmi les points expérimentaux.

Pour les expériences mettant en oeuvre une concentration en acide non nulle au départ, la fonction choisie rend compte parfaitement des courbes expérimentales, sans qu'il soit nécessaire de pondérer les points expérimentaux au cours du lissage (figure 31).

Par contre, lorsque la concentration en acide est nulle, on doit pondérer assez fortement les points expérimentaux pour obtenir un lissage satisfaisant aux faibles avancements de la réaction, et nous avons de toute manière évité de prendre en considération les premiers points auxquels correspondent probablement des vitesses aberrantes.

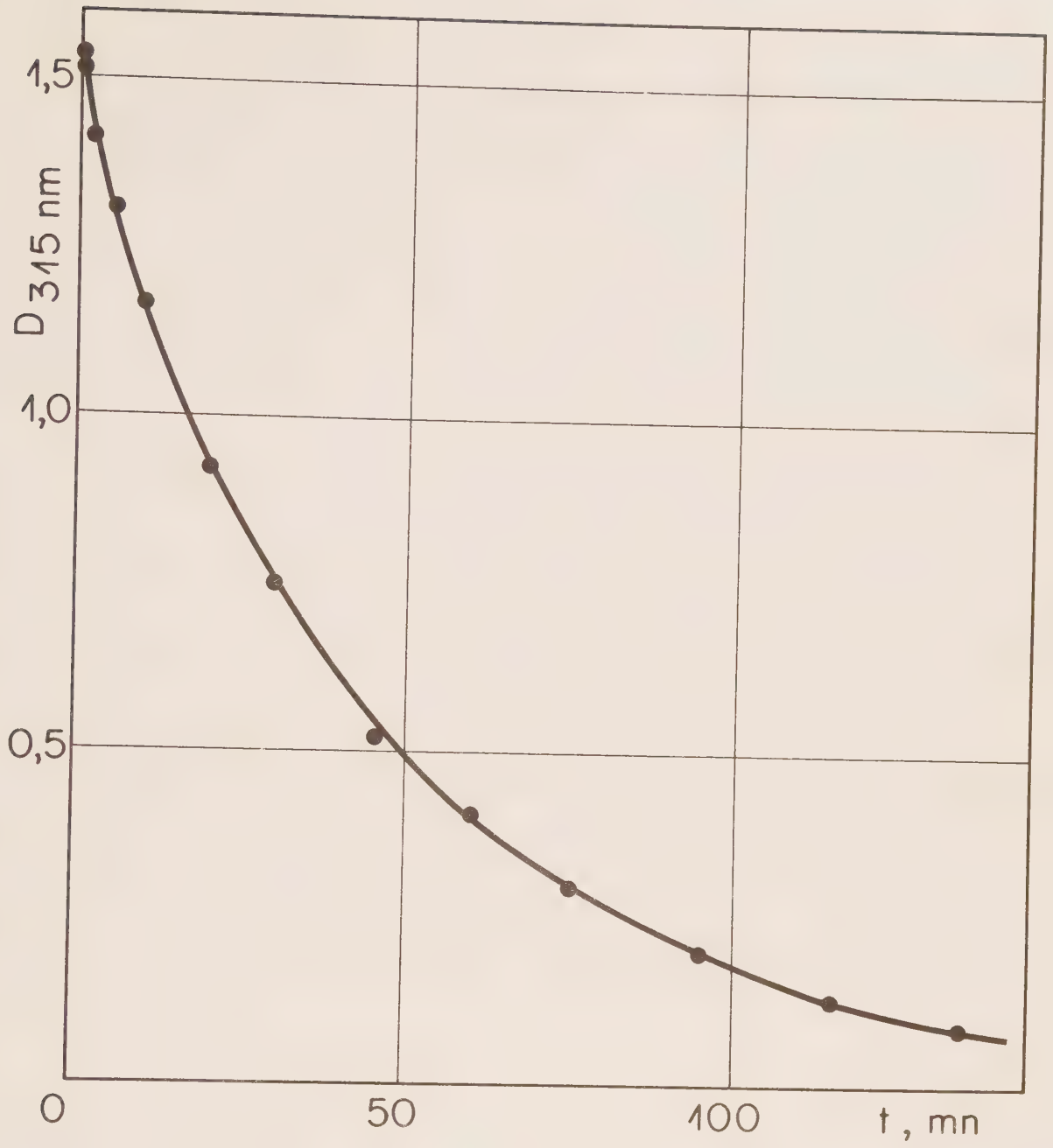


Fig. 31 - Réaction stœchiométrique. Exemple d'accord obtenu entre la courbe $D = f(t)$ lissée numériquement et les points expérimentaux (•). Concentrations initiales en mol. l^{-1} : $PdCl_2 = 0,0089$; $LiCl = 0,072$; $HClO_4 = 0,19$; $LiClO_4 = 0,339$; $p_{C_2H_4} = 402$ mm de mercure.

ANNEXE II

Influence des acides perchlorique et chlorhydrique, dans le cas de l'étude de la réaction catalytique d'oxydation de l'éthylène par le chlorure de palladium dans l'éthanol.

Dans le travail présenté précédemment, on a tenté de déterminer l'influence de l'acidité sur la vitesse de la réaction d'oxydation de l'éthylène par le chlorure de palladium dans l'éthanol, en présence de parabenzoquinone. Or, quel que soit l'acide utilisé ($HClO_4$ ou HCl), cette étude n'a pas été possible par suite de phénomènes parasites qu'on n'a pu éviter.

On va présenter ici certains résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus avec les deux acides étudiés.

a) - Influence de $HClO_4$ en présence de parabenzoquinone.

En opérant comme il est dit dans la méthode expérimentale (voir 2.2.2), c'est-à-dire de telle façon que l'addition de $PdCl_2$ détermine le démarrage de la réaction, on a remarqué des anomalies au début de l'expérience.

Ainsi, lorsque la consommation d'éthylène est mesurée à volume constant, la courbe $p_{C_2H_4} = f$ (temps) obtenue présente un point d'inflexion (figure 32). Lorsque la consommation de l'oléfine est mesurée à pression constante, la vitesse de la réaction croît lentement jusqu'à atteindre une valeur constante. Le point d'inflexion de la courbe pression-temps et le moment où la vitesse à pression constante devient maximale, sont situés tous les deux à un même avancement d'environ 15 % (par rapport à la quinone dont la concentration initiale est de 0,245 mole par litre dans le cas présent).

En outre, alors qu'en l'absence d'acide, le rapport: $\frac{\text{éthylène consommé}}{\text{parabenzoquinone} + PdCl_2}$ est quasiment égal à l'unité, en présence d'acide ce rapport est inférieur à un, et on obtient des valeurs allant jusqu'à 0,3.

Ce rapport est donc affecté par la présence d'acide perchlorique, et ce, d'autant plus que le temps de séjour dans la solution alcoolique est plus long (figure 33).

La solution finale qui, normalement est incolore et contient un léger dépôt de palladium métallique, est ici de couleur brun très foncé, avec des résidus solides noirs.

On remarque en outre, que pour les plus fortes concentrations en acide perchlorique, la vitesse de réaction à pression constante est plus grande que celle obtenue pour une même expérience sans acide. Compte tenu

de l'inhibition normalement attendue de la part de l'acide, on pouvait s'attendre à un résultat contraire.

Le tableau suivant illustre cette constatation :

TABLEAU XV

Réaction catalytique en présence d'acide perchlorique

Influence de la concentration en acide sur la vitesse

$[PdCl_2]_o$ = 0,0022 mole.l^{-1} , $[LiCl]_o$ = 0,019 mole.l^{-1}

$[LiCl]_o + [LiClO_4]_o + [HClO_4]_o$ = 0,137 mole.l^{-1}, $[quinone]_o$ = 0,245 mole.l^{-1}

$p_{C_2H_4}$ # 360 mm de mercure.

$[HClO_4]_o$ mole.l^{-1}	0,019	0,044	0,055
v en 10^{-3} mole.l^{-1}. mn^{-1}	23	23,7	35,3

Les mêmes phénomènes se retrouvent à une température plus basse. On l'a vérifié à 31,8 °C. Cela est illustré par la figure 34 en ce qui concerne l'allure du début des courbes d'absorption d'éthylène, et par le tableau XVI pour l'augmentation de la vitesse avec la concentration de $HClO_4$.

TABLEAU XVI

Réaction catalytique en présence d'acide perchlorique

Influence de la concentration en acide sur la vitesse

$[PdCl_2]_o$ = 0,0023 mole.l^{-1} , $[LiCl]_o$ = 0,020 mole.l^{-1}

$[LiCl]_o + [LiClO_4]_o + [HClO_4]_o$ = 0,136 mole.l^{-1}, $[quinone]_o$ = 0,25 mole.l^{-1}

$p_{C_2H_4}$ # 360 mm de mercure , T = 31,8 °C.

$[HClO_4]_o$ mole.l^{-1}	0,0	0,054	0,115
v en 10^{-3} mole.l^{-1}. mn^{-1}	2,57	2,72	3,45

Pour les deux tableaux précédents, les temps de séjour des différentes espèces dans la solution avant la mesure de la vitesse sont à peu près les mêmes.

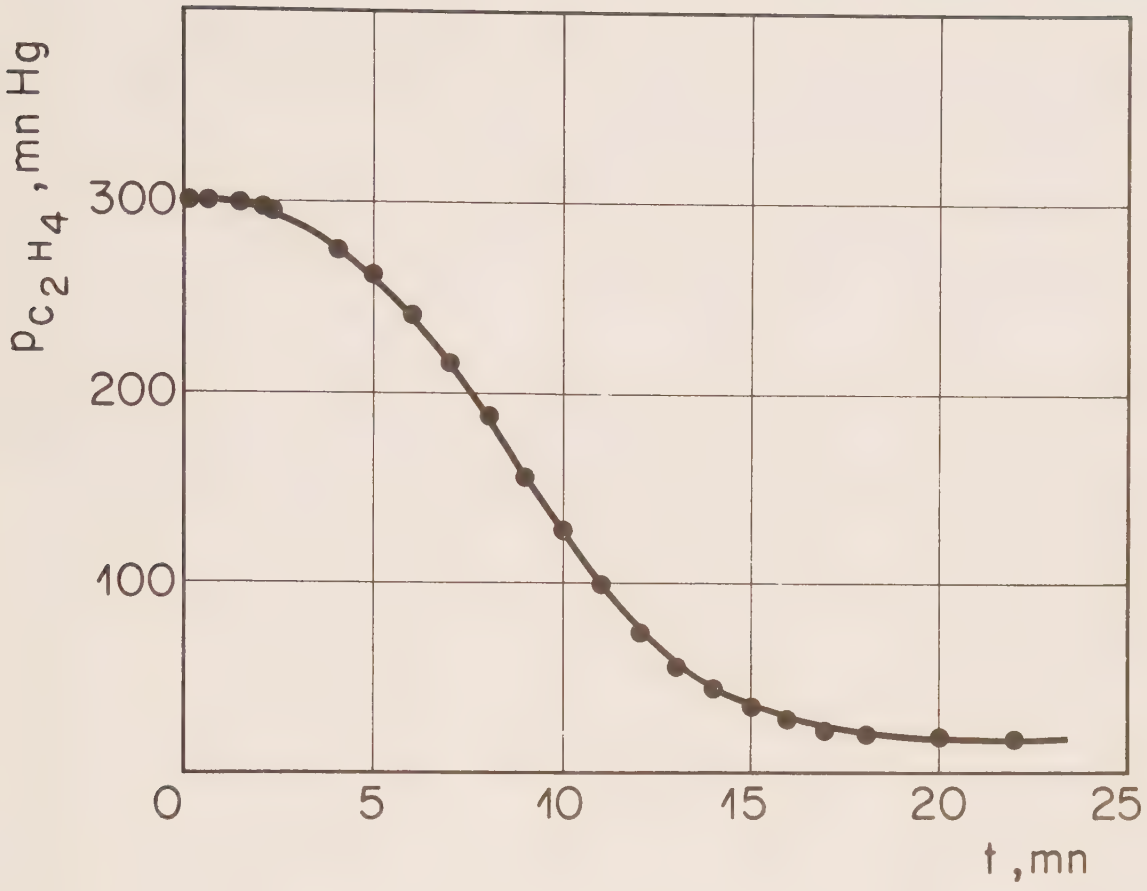


Fig. 32 - Réaction catalytique en présence d'acide perchlo-rique. Allure de la courbe $p_{C_2H_4} = f(\text{temps})$. Concentrations initiales en mol. l^{-1} : $PdCl_2$=0,0022; LiCl = 0,0385 ; $LiClO_4$ = 0,04 ; $HClO_4$ = 0,059 ; parabenzoquinone = 0,245.

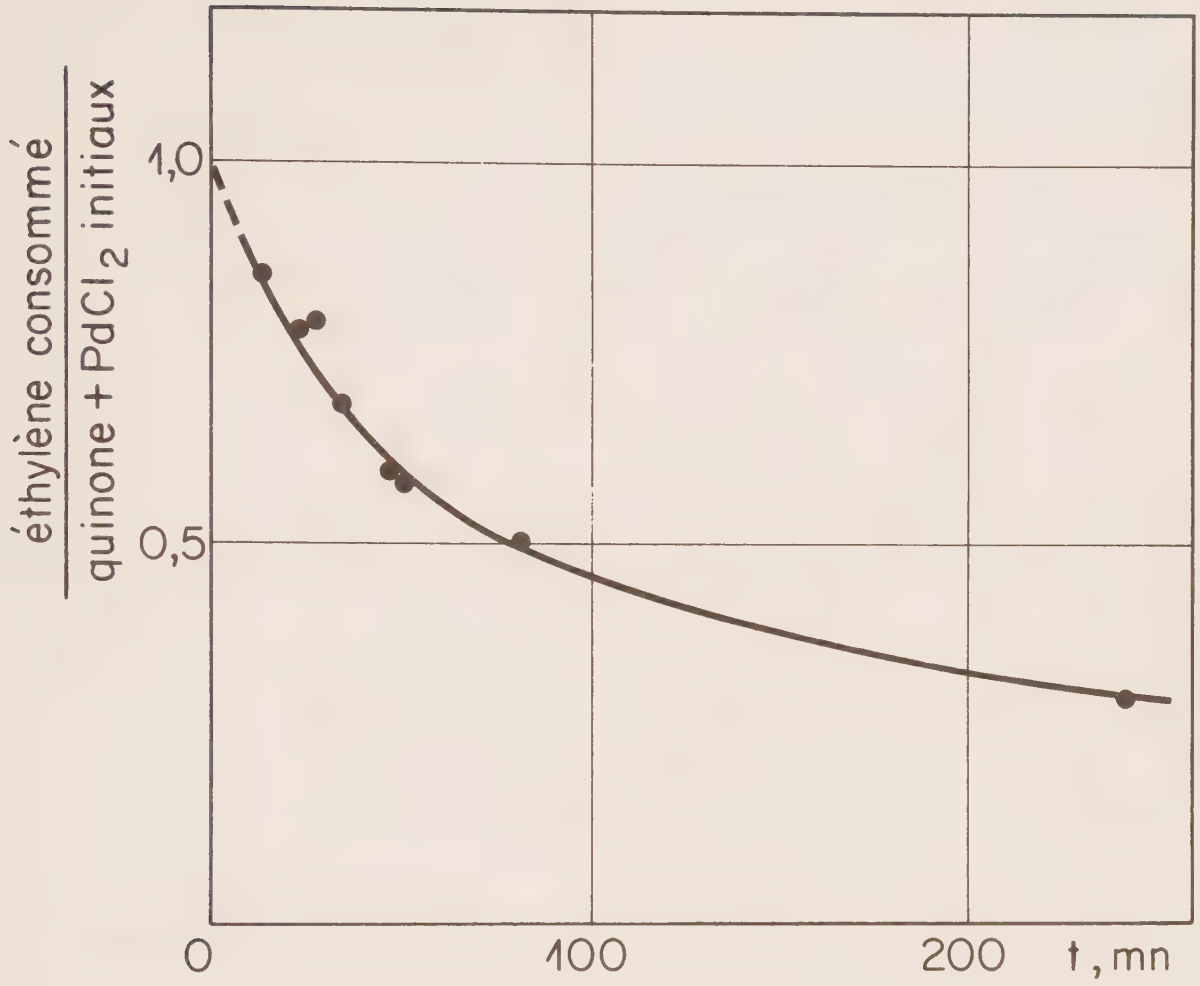


Fig. 33 - Réaction catalytique en présence d'acide perchlo-rique. Valeur du rapport $\frac{\text{éthylène consommé}}{(\text{quinone} + PdCl_2)\ \text{initiaux}}$ en fin d'expérience en fonction du temps de séjour de $HClO_4$ dans la solution de quinone et de $PdCl_2$. Concentrations initiales en moles par litre : $PdCl_2$ = 0,0022 ; LiCl = 0,0385 ; $HClO_4$ = 0,0588 ; $LiClO_4$ = 0,0399 ; parabenzoquinone = 0,245 ; $p_{C_2H_4}$ # 360 mm de mercure.

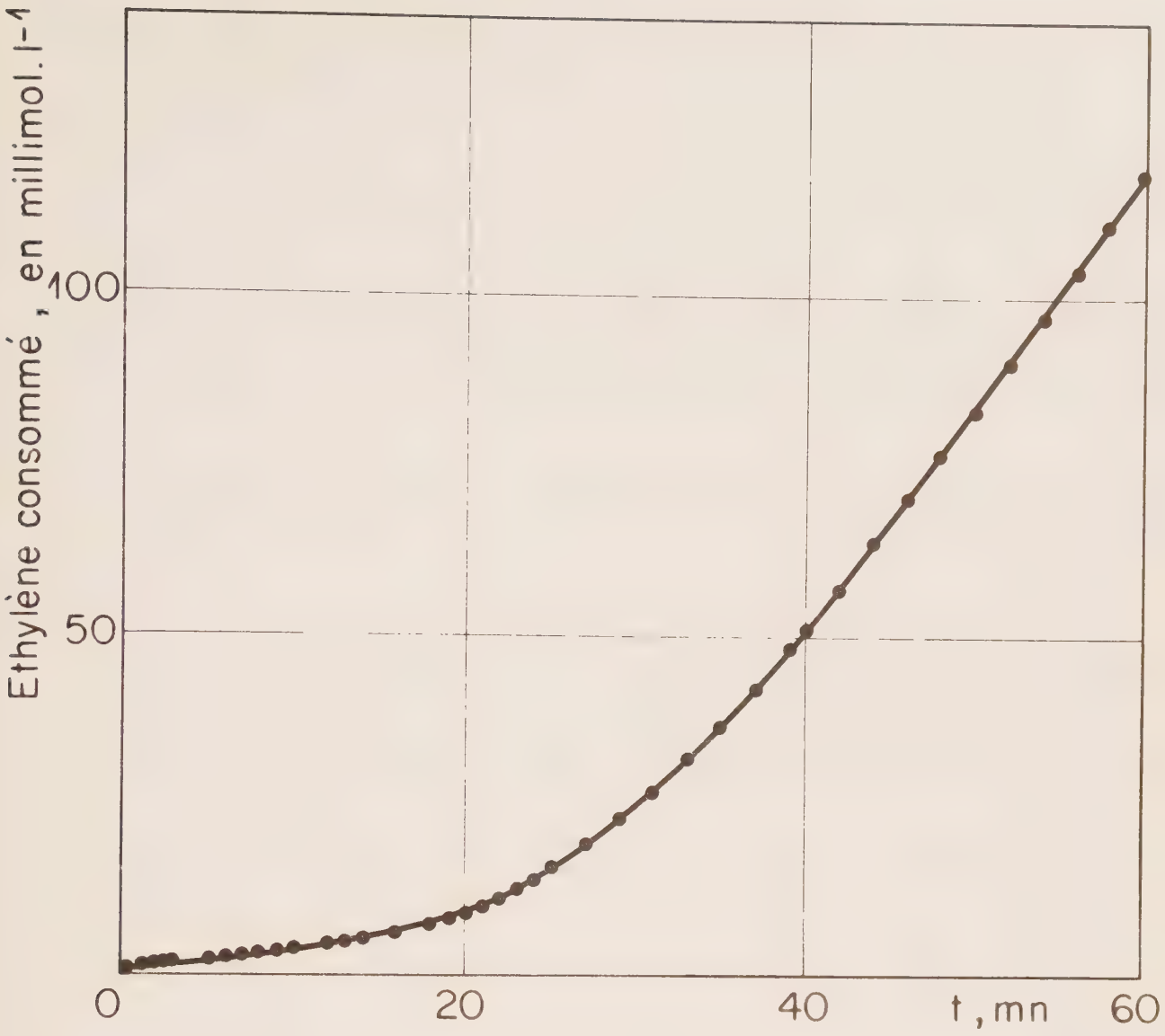


Fig. 34_ Réaction catalytique en présence d'acide perchlorique. Allure de l'absorption de l'éthylène en fonction du temps, en début de réaction. Concentrations initiales en mol. l^{-1}: $PdCl_2$ = 0,0022 ; LiCl = 0,02 ; $HClO_4$ = 0,115 ; parabenzoquinone = 0,25 ; $p_{C_2H_4}$ = 353 mm de mercure. T = 31,8 °C.

Lorsque la mise sous pression d'éthylène détermine le démarrage de la réaction (le $PdCl_2$ étant donc en solution éthanolique de quinone et d'acide durant le temps nécessaire à l'établissement de la température et de la pression initiales) , le début des deux courbes ne présente plus les anomalies signalées.

La courbe $p = f(t)$ a une allure exponentielle immédiatement, et la vitesse à pression constante prend très rapidement sa valeur constante.

Le reste des observations signalées précédemment reste valable, particulièrement l'augmentation de la vitesse initiale en présence d'acide. Toutefois, on a examiné dans ce cas l'influence du temps de séjour du chlorure de palladium et de l'acide dans la solution éthanolique de quinone sur la vitesse de la réaction.

Cette influence s'est avérée être importante et le tableau XVII illustre cette constatation.

TABLEAU XVII

Réaction catalytique d'oxydation de l'éthylène par $PdCl_2$ dans l'éthanol. Influence du temps de séjour de $PdCl_2$ en présence de $HClO_4$ et de quinone dans la solution avant introduction de l'éthylène sur la vitesse.

$[PdCl_2]_o = 0,0022$ mole.l^{-1} , $[LiCl]_o = 0,0385$ mole.l^{-1}

$[LiClO_4]_o = 0,040$ mole.l^{-1} , $[HClO_4]_o = 0,059$ mole.l^{-1}

$[\text{quinone}]_o = 0,245$ mole.l^{-1} , $p_{C_2H_4} \# 355$ mm Hg

Temps de séjour de $PdCl_2$ et de l'acide avant introduction de C_2H_4, en mn.	0	11	28	45
v en 10^{-3} mole.l^{-1} mn^{-1}	17 à 22	61,3 à 63	138 à 154	> 158

On a vérifié qu'en l'absence d'acide, le fait d'introduire le chlorure de palladium dans la solution avant l'éthylène ne modifie pas la cinétique.

En essayant d'élucider ces faits expérimentaux, on a remarqué qu'une solution éthanolique de quinone, contenant de l'acide perchlorique, mise à la température du réacteur soit : 61,3 °C, évolue en donnant une solution brune avec des dépôts noirs. La présence de C_2H_4 et de $PdCl_2$ n'est donc pour rien dans ce phénomène. En suivant le potentiel rédox d'une telle solution, on a pu observer que son pouvoir oxydant diminue rapidement avec le temps. Par contre, la même solution sans acide garde un potentiel rédox sensiblement constant.

Dans le méthanol, la chute du potentiel rédox en présence d'acide est encore plus rapide.

La parabenzoquinone doit être détruite, et on comprend dès lors que le rapport : $\frac{\text{éthylène consommé}}{(\text{quinone} + Pd\,Cl_2)\,\text{initiaux}}$ diminue avec l'augmentation du temps de séjour de l'acide dans la solution.

Pour expliquer l'allure de la vitesse en début de réaction lorsque l'addition de $Pd\,Cl_2$ détermine le démarrage de la réaction, et l'influence de la concentration de l'acide sur la vitesse, il faudrait réaliser une étude plus complète, qui dépasse l'objet du présent travail.

Il n'est donc pas possible de déterminer l'ordre de la réaction d'oxydation de l'éthylène par $Pd\,Cl_2$ par rapport à l'acide perchlorique en présence de parabenzoquinone.

b) - Influence de $H\,Cl$ en présence de parabenzoquinone.

On a déjà signalé (voir 3.4.4. a) que l'addition de $H\,Cl$ à une solution éthanolique de parabenzoquinone donne lieu à des observations identiques à celles obtenues avec $H\,Cl\,O_4$, hormis l'augmentation de la vitesse.

Dans le tableau XVIII, on donne à titre indicatif, quelques résultats quantitatifs relatifs à l'influence de la présence de $H\,Cl$ sur la vitesse de la réaction et le rapport de l'éthylène consommé aux quantités de quinone et de $Pd\,Cl_2$ présentes initialement ; à noter cependant, que le temps de séjour des différentes espèces dans la solution avant la mesure de v et du rapport : $\frac{C_2H_4\ \text{consommé}}{(\text{quinone} + Pd\,Cl_2)\,\text{initiaux}}$ n'est pas identique dans les trois expériences du tableau ci-dessous.

TABLEAU XVIII

Réaction catalytique d'oxydation de l'éthylène par $PdCl_2$ dans l'éthanol, en présence d'acide chlorhydrique.

Influence de la concentration en acide sur la vitesse de la réaction et sur le rapport de l'éthylène consommé à la somme des quantités de quinone et de $PdCl_2$ initialement présentes.

$[PdCl_2]_o = 0,0022$ mole.l^{-1} , $[LiCl]_o = 0,018$ mole.l^{-1}

$[LiCl]_o + [LiClO_4]_o + [HCl]_o = 0,138$ mole.l^{-1} , $[\text{quinone}]_o = 0,247$ mole.l^{-1}

$P_{C_2H_4} = 360$ mm de mercure.

$[HCl]_o$ mole.l^{-1}	0,0	0,066	0,120
v en 10^{-3}. mole.l^{-1}. mn^{-1}	29,3 à 33,7	20,5	5,0
$\frac{C_2H_4 \text{ consommé}}{\text{quinone} + PdCl_2 \text{ initiaux}}$ en %	100	74	52

Finalement, il n'est pas possible de déterminer l'ordre de la réaction d'oxydation de l'éthylène par $PdCl_2$ dans l'éthanol, par rapport à HCl, lorsqu'on opère en présence de parabenzoquinone.

ANNEXE III

Calcul détaillé de l'équation de vitesse dans le cas du schéma du tableau IX

En dehors des hypothèses concernant la dissociation des espèces $Pd\,Cl_4\,Li_i\,H_j$ faites dans la discussion, l'équation de vitesse peut être établie selon le mode de calcul qui va être détaillé dans cette annexe.

On y utilisera les notations données dans les tableaux IX et X et explicitées à la suite de ces tableaux.

En groupant sous une même variable x_1 les concentrations en chlorure de lithium moléculaire et en chlorure de lithium sous forme d'associations ioniques (paires d'ions), on montrera tout d'abord que cette concentration est liée à celles de Li^+ et Cl^- par une constante d'équilibre complexe K_1 faisant intervenir les constantes d'ionisation K_{I1} et K_{D1}.

On a en effet (voir tableau IX) :

$$\frac{x_{P1}}{x_{M1}} = K_{I1} \qquad \text{d'où} = x_{M1} = \frac{x_{P1}}{K_{I1}}$$

$$x_{M1} + x_{P1} = \frac{x_{P1}}{K_{I1}} + x_{P1} = x_{P1} \cdot \frac{1 + K_{I1}}{K_{I1}}$$

$$\text{et } x_{P1} = \frac{x_{M1} + x_{P1}}{1 + K_{I1}} \quad K_{I1} = \frac{K_{I1}}{1 + K_{I1}} \cdot x_1$$

$$\text{Or } \frac{y_1 \cdot z_2}{x_{P1}} = K_{D1}$$

Finalement en remplaçant x_{P1} par sa valeur, il vient :

$$\frac{K_{D1} \cdot K_{I1}}{1 + K_{I1}} \cdot x_1 = y_1 \cdot z_2$$

d'où : $K_1 \, x_1 = y_1 \cdot z_2$

La constante K_1 étant égale à : $\dfrac{K_{D1} \cdot K_{I1}}{1 + K_{I1}}$

Pour exprimer la vitesse de l'étape limite [22] en fonction des variables apparaissant dans le schéma, on admettra qu'au cours de la réaction, le système précédent est constamment en équilibre et que l'avancement des équilibres [16], [17], [18], [19], [20] et [21] est faible.

Dans ce cas, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$v = k \cdot r_1 = \frac{k \cdot \mathcal{S}}{z_1} \cdot q_1$$

La concentration q_1 de l'espèce $EtOH\ PdCl_2\ C_2H_4$ étant elle-même obtenue en résolvant le système des huit équilibres précédant l'étape de déprotonation.

On remarque que ce système comporte neuf variables liées par huit relations d'équilibre auxquelles on doit ajouter trois relations de bilan sur le palladium, le lithium et le chlore.

Il existe donc des relations d'équilibre non indépendantes, et l'on peut montrer que l'un quelconque des équilibres [13], [14], [16], [17] [19] [20], est une combinaison des cinq autres et que l'on a de même une relation entre les équilibres [13], [15], [17], [18].

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_1 \beta_1 \cdot K_1}{\beta_2 \cdot \alpha_1}$$

$$\beta_3 = \frac{K_1 \cdot \beta_2}{\alpha_2}$$

On peut par exemple éliminer les équilibres [17], [19], et compte tenu des hypothèses faites, le système à résoudre est finalement le suivant :

$$y_1 \cdot z_2 = K_1 \cdot x_1 \qquad [30]$$

$$\alpha_1 \cdot u_1 = v_1 \cdot z_2 \qquad [31]$$

$$\alpha_2 \cdot v_1 = w \cdot z_2 \qquad [32]$$

$$p_1 \cdot x_1 = \beta_1 \cdot u_1 \cdot [C_2H_4] \qquad [33]$$

$$p_2 \cdot y_1 = \beta_3 \cdot w \cdot [C_2H_4] \qquad [34]$$

$$q_1 \cdot y_1 = \gamma_2 \cdot p_2 \qquad [35]$$

$$u_1 + v_1 + w = m \qquad [36]$$

$$y_1 + x_1 + 2m = c \qquad [37]$$

$$z_2 + x_1 + 2u_1 + v_1 = c \qquad [38]$$

Des équations [31], [32] et [36], on tire successivement :

$$u_1 = \frac{v_1 \cdot z_2}{\alpha_1} \qquad v_1 = \frac{w \cdot z_2}{\alpha_2}$$

$$u_1 = \frac{w \cdot z_2}{\alpha_2} \cdot \frac{z_2}{\alpha_1} = \frac{w \cdot z_2^2}{\alpha_1 \cdot \alpha_2}$$

$$\text{et } m = w\left(\frac{z_2^2}{\alpha_1\ \alpha_2} + \frac{z_2}{\alpha_2} + 1\right) = \frac{w}{\alpha_1\ \alpha_2}\left(z_2^2 + \alpha_1\, z_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2\right)$$

d'où finalement :

$$w = \frac{m \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_1 \cdot z_2 + z_2^2}$$

En outre, les équations [35] et [34] , permettent d'écrire :

$$q_1 = \frac{\gamma_2 \cdot p_2}{y_1} = \frac{\gamma_2}{y_1} \cdot \frac{\beta_3}{y_1} \cdot w \cdot [C_2H_4]$$

$$q_1 = \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \gamma_2 \cdot \beta_3 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{(\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_1 \cdot z_2 + z_2^2)\ y_1^2}$$

Finalement, la vitesse de la réaction est donnée par l'expression

$$v = \frac{k \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \gamma_2 \cdot \beta_3 \cdot \delta \cdot m \cdot [C_2H_4]}{(\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_1 \cdot z_2 + z_2^2)\ y_1^2 \cdot z_1}$$

que l'on simplifie en groupant certaines constantes d'équilibre du numérateur dans une constante cinétique fictive k'.

$$v = \frac{k' \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{(\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_1 \cdot z_2 + z_2^2)\ y_1^2 \cdot z_1} \qquad [39]$$

avec $k' = k \cdot \gamma_2 \cdot \beta_3 \cdot \delta$

Si l'on tient compte de la présence de H Cl qui apparaît nécessairement dans le milieu comme produit de réaction, on peut montrer que la vitesse de réaction est donnée par une expression légèrement différente (voir tableau X), soit :

$$v = \frac{k' \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{(\alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_1 (z_1 + z_2) + z_1^2 + z_2^2 + z_1 z_2)\ y_1^2 \cdot z_1} \qquad [40]$$

expression dans laquelle α_1 désigne une constante de dissociation commune aux associations ioniques du type $PdCl_4^=$, $(M^+)_2$ à savoir $PdCl_4^=$, $(Li^+)_2$, $PdCl_4^=$, Li^+, H^+ ou $PdCl_4^=$, $(H^+)_2$, et α_2 une constante commune aux associations du type $PdCl_4^=$, M^+ à savoir $PdCl_4^=$, Li^+ et $PdCl_4^=$, H^+.

L'utilisation rigoureuse de ces expressions nécessiterait la connaissance à chaque instant de y_1 (Cl^-), z_1 (H^+) et z_2 (Li^+) en fonction des concentrations analytiques des différents constituants du système réactionnel. Le calcul de ces variables à l'aide du système d'équations complet, telles que [30] à [38], ferait intervenir des équations non linéaires de degré élevé, difficiles à résoudre.

Pour tenter de vérifier au moins partiellement ces hypothèses, on est donc amené à simplifier le schéma qui en découle.

On remarquera tout d'abord que dans une association ionique du type $PdCl_4^=$, $(M^+)_2$, le premier cation est nécessairement plus facile à dissocier de l'ensemble que le deuxième. On supposera donc, en exagérant cette propriété que α_1 est grand et que α_2, très petit, est négligeable devant le terme $z_1 + z_2$.

L'équation [40] devient dans ces conditions :

$$v = \frac{k' \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{\left(\alpha_1 (\alpha_2 + z_1 + z_2) + z_1^2 + z_2^2 + z_1 \cdot z_2\right) y_1^2 \cdot z_1}$$

$$\# \frac{k' \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{\left(\alpha_1 (z_1 + z_2) + z_1^2 + z_2^2 + z_1 \cdot z_2\right) y_1^2 \cdot z_1} \qquad [41]$$

On admettra également que les équilibres de dissociation des chlorures, qui sont rappelés ci-dessous, sont suffisamment peu avancés pour que les termes z_1 et z_2 étant petits, les termes carrés z_1^2, z_2^2, $z_1 \cdot z_2$ puissent être négligés.

$$\begin{array}{lll} LiCl & \overset{K_{I1}}{\rightleftharpoons} Li^+ , Cl^- & \overset{K_{D1}}{\rightleftharpoons} Li^+ + Cl^- \\ x_{M1} & x_{P1} & \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \begin{array}{ll} z_2 & y_1 \\ z_2 & y_1 \end{array} \\ & x_1 & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} HCl & \overset{K_{I2}}{\rightleftharpoons} H^+ , Cl^- & \overset{K_{D2}}{\rightleftharpoons} H^+ + Cl^- \\ x_{M2} & x_{P2} & \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \begin{array}{ll} z_1 & y_1 \\ z_1 & y_1 \end{array} \\ & x_2 & \end{array}$$

L'équation [41] s'écrit finalement :

$$v = \frac{k' \cdot \alpha_2 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{(z_1 + z_2)\, y_1^2 \cdot z_1} = \frac{k' \cdot \alpha_2 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{(y_1 \cdot z_1 + y_1 \cdot z_2)\, y_1 \cdot z_1}$$

Compte tenu des deux équilibres précédents, on peut écrire :

$$y_1 \cdot z_2 = K_1 \cdot x_1$$

et $y_1 \cdot z_1 = K_2 \cdot x_2$

en écrivant, comme on l'a fait pour le chlorure de lithium, que :

$$K_2 = \frac{K_{D2} \cdot K_{I2}}{1 + K_{I2}}$$

Finalement la vitesse devient :

$$v = \frac{k' \cdot \alpha_2 \cdot m \cdot [C_2H_4]}{(K_1 \cdot x_1 + K_2 \cdot x_2)\, K_2 \cdot x_2}$$

$$v = \frac{k'' \cdot m \cdot [C_2H_4]}{\left(x_1 + \frac{K_2}{K_1} x_2\right) x_2}$$

avec $k'' = \frac{k' \cdot \alpha_2}{K_1 \cdot K_2}$

On retrouve aisément cette relation en raisonnant directement sur le schéma résultant de nos hypothèses simplificatrices qui reviennent à supposer que la totalité du palladium est sous la forme des associations ioniques $Pd\,Cl_4^{=}$, Li^+ et $Pd\,Cl_4^{=}$, H^+.

Dans ce cas, la séquence d'équilibres qui aboutit à l'espèce $EtOH\ Pd\,Cl_2\ C_2H_4$, puis aux produits de réaction est la suivante :

$$\underset{x_1}{Li\,Cl} \xrightleftharpoons{K_1} \underset{z_2}{Li^+} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$\underset{x_2}{HCl} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{z_1}{H^+} + \underset{y_1}{Cl^+}$$

$$\underset{u_1}{PdCl_4^=}, (Li^+)_2 \overset{\alpha_1}{\rightleftharpoons} \underset{v_1}{PdCl_4^=}, \underset{z_2}{Li^+ + Li^+}$$

$$\underset{u_2}{PdCl_4^=}, (H^+)_2 \overset{\alpha_3}{\rightleftharpoons} \underset{v_2}{PdCl_4^=}, \underset{z_1}{H^+ + H^+}$$

$$\underset{u_3}{PdCl_4^=}, H^+, Li^+ \overset{\alpha_5}{\rightleftharpoons} \underset{v_1}{PdCl_4^=}, \underset{z_1}{Li^+ + H^+}$$

$$\underset{u_3}{PdCl_4^=}, H^+, Li^+ \overset{\alpha_6}{\rightleftharpoons} \underset{v_2}{PdCl_4^=}, \underset{z_2}{H^+ + Li^-}$$

$$\underset{v_1}{PdCl_4^=}, Li^+ + C_2H_4 \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3\ C_2H_4^-} + \underset{x_1}{LiCl}$$

$$\underset{v_2}{PdCl_4^=}, H^+ + C_2H_4 \overset{\beta'_2}{\rightleftharpoons} \underset{p_2}{PdCl_3\ C_2H_4^-} + \underset{x_2}{HCl}$$

$$\underset{p_2}{PdCl_3\ C_2H_4^-} + EtOH \overset{\gamma_2}{\rightleftharpoons} \underset{q_1}{EtOH\ PdCl_2\ C_2H_4} + \underset{y_1}{Cl^-}$$

$$\underset{q_1}{EtOH\ PdCl_2\ C_2H_4} \overset{\delta}{\rightleftharpoons} \underset{r_1}{EtO\ PdCl_2\ C_2H_4^-} + \underset{z_1}{H^+}$$

$$\underset{r_1}{EtO\ PdCl_2\ C_2H_4^-} + EtOH \longrightarrow Pd^o + Cl^- + HCl + CH_3CH\begin{matrix}OEt\\OEt\end{matrix}$$

On a immédiatement :

$$v = k \cdot r_1 = \frac{k.\delta.q_1}{z_1} = \frac{k.\delta}{z_1} \times \frac{\gamma_2 \cdot p_2}{y_1} = \frac{k.\delta.\gamma_2}{y_1 \cdot z_1} \times \frac{\beta_2 \cdot v_1 \cdot [C_2H_4]}{x_1}$$

et finalement :

$$v = \frac{k.\delta.\gamma_2.\beta_2.v_1.[C_2H_4]}{y_1 \cdot z_1 \cdot x_1}$$

d'autre part, en admettant que $\alpha_5 \# \alpha_6$, nous avons :

$$\alpha_5 \cdot u_3 = \alpha_6 \cdot u_3 = v_1 \cdot z_1 = v_2 \cdot z_2$$

Le bilan du palladium s'écrit :

$m = v_1 + v_2$, les autres termes étant négligeables dans ce cas simplifié.

d'où : $v_2 = v_1 \frac{z_1}{z_2}$

et $m = v_1 \left(1 + \frac{z_1}{z_2}\right)$

Finalement :

$$v = \frac{k.\delta.\gamma_2.\beta_2.m.[C_2H_4]}{y_1 \cdot z_1 \cdot x_1 \left(1 + \frac{z_1}{z_2}\right)}$$

Comme nous pouvons écrire :

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{K_2 \cdot x_2}{K_1 \cdot x_1}$$

l'expression de la vitesse devient :

$$v = \frac{k.\delta.\gamma_2.\beta_2.m.[C_2H_4]}{y_1 \cdot z_1 \cdot \left(x_1 + \frac{K_2}{K_1} x_2\right)}$$

$$v = \frac{k''.m.[C_2H_4]}{\left(x_1 + \frac{K_2}{K_1} x_2\right) x_2}$$

Le terme entre parenthèses du dénominateur peut être assimilé à la concentration totale en chlorure dans la mesure où la dissociation est peu avancée, ainsi que nous l'avons déjà supposé, et où K_2 est peu différent de K_1. Cette dernière approximation sera d'autant moins nécessaire que la concentration analytique de Li Cl sera supérieure à celle de H Cl (x_2 négligeable devant x_1).

Il apparaît finalement que les résultats expérimentaux concernant l'oxydation de l'éthylène dans une solution éthanolique doivent, au moins approximativement, vérifier une équation de vitesse de la forme :

$$v = \frac{k'' \cdot [Pd^{++}] \cdot [C_2H_4]}{([Li\,Cl] + [H\,Cl]) \cdot [H\,Cl]}$$

dans laquelle $[Li\,Cl]$ et $[H\,Cl]$ sont les concentrations instantanées de chlorure de lithium et d'acide chlorhydrique.

ANNEXE IV

Optimisation des constantes K et $k'' . [C_2H_4]$

On veut rechercher le couple de valeurs de K et $k'' . [C_2H_4]$ qui permet de calculer à l'aide des équations :

$$K = \frac{[LiCl] . [HClO_4]}{[HCl] . [LiClO_4]} \qquad (1)$$

$$v = \frac{k'' . [Pd^{++}] . [C_2H_4]}{([HCl] + [LiCl]) . [HCl]} \qquad (2)$$

dans tout le domaine expérimental exploré, des valeurs de la vitesse (v calculée) aussi proches que possible des valeurs expérimentales (v expérimentale).

On utilise donc la méthode des moindres carrés qui consiste à rechercher les valeurs de K et $k'' . [C_2H_4]$ qui minimisent la somme des carrés des écarts entre v calculée et v expérimentale.

Pour cela, on a adopté l'algorithme de recherche d'un extremum local d'une fonction de plusieurs variables, mis au point par VIGNES (61) .

Cet algorithme ne nécessite que le calcul de la fonction et peut donc s'appliquer à des fonctions non dérivables.

Soit $F = f(x_i)$ la fonction à optimiser.

A la solution, on a :

$$x_i = x_{si}$$

et $f(x_{si}) = \text{Inf } f(x_i)$

Pour atteindre x_{si}, à partir d'un point de départ x_i^o on forme une suite décroissante $f(x_i^j)$ définie de la façon suivante :

A chaque itération j , on étudie plusieurs directions de recherche et on calcule les valeurs des fonctions F définies par :

$$F = F(\xi_i^j) = F(x_1^j + u_1 \Delta x_1^j, x_2^j + u_2 \Delta x_2^j, \ldots\ldots, x_n^j + \Delta x_n^j)$$

$u_1 , u_2 \ldots\ldots u_n$ prenant les valeurs -1, 0 et 1

$\Delta x_1^j , \Delta x_2^j \ldots\ldots \Delta x_n^j$ positifs et dépendant des itérations précédentes.

Le point ξ^{*j} choisi est tel que :

$$\begin{cases} F(\xi_i^{*j}) < F(x_i^j) \\ \left| F(\xi_i^{*j}) - F(x_i^j) \right| \text{ maximum} \end{cases}$$

On pose alors : $x_i^{j+1} = \xi_i^{*j}$

La suite $f(x_i^j)$ est arrêtée lorsque l'on a : $\left| \dfrac{x_i^{j+1} - x_i^j}{x_i^j} \right| <$ précision demandée

On est alors à la solution.

On a démontré que l'algorithme converge bien vers la solution du problème.

Cet algorithme a donné naissance au sous-programme OPTIM.

Les données, c'est-à-dire essentiellement les concentrations en Pd^{++} et les vitesses correspondantes ainsi que les concentrations initiales éventuelles en $LiCl$, $LiClO_4$, $HClO_4$ sont fournies à l'ordinateur par un programme principal qui fait calculer également les concentrations en HCl liées à la réduction du palladium et appelle le sous-programme OPTIM.

Le calcul de la vitesse pour des valeurs données de K et k''. $[C_2H_4]$ est effectué par un sous-programme (appelé par le sous-programme OPTIM) qui résoud l'équation du second degré :

$$(a - y)(c - y) = K (b + y)(d + y)$$

qui provient de l'équilibre :

$$\underset{b+y}{LiClO_4} + \underset{d+y}{HCl} \overset{K}{\rightleftharpoons} \underset{a-y}{HClO_4} + \underset{c-y}{LiCl}$$

dans lequel y représente le déplacement de l'équilibre par rapport aux concentrations initiales des différents composés.

La résolution de cette équation et la connaissance des données expérimentales permettent de calculer v à l'aide de l'équation (2) et enfin d'obtenir la somme des carrés des écarts.

On recueille finalement comme résultats, les valeurs optimisées de K et k''. $[C_2H_4]$ et les valeurs de la vitesse calculées avec celles-ci.

BIBLIOGRAPHIE

1.- ZEISE W.C.- Pogg. Ann. 21 , 497 (1831).

2.- PHILLIPS F.C.- Amer. Chem. J. 16 , (1894), 163, 255.

3.- OGBURN S.C.- , BRASTON W.C.- J.A.C.S., 55 (1933), 1307.

4.- ANDERSON J.S.- J. Chem. Soc., 1934, 971.

5.- ANDERSON J.S.- J. Chem. Soc., 1936, 1042.

6.- KHARASH M.S.-, SEYLER R.C.-, MAYO F.R.- J.A.C.S. 60,(1938), 882.

7.- SMIDT J.-, HAFNER W -, JIRA R.- SEDLMEIER J.-, SIEBER R.-, RUTTINGER R.-, KOJER H.-, Angew. Chem. 71 , Ja. 1959, n° 5 , 176.

8.- SMIDT J.-, HAFNER W.-, JIRA R.-, SIEBER R.-, SEDLMEIER J.-, SABEL A.-, Angew. Chem., Intern. Ed. Vol. 1, (1962) n° 2, 80-88.

9.- SMIDT J.- Chem. and Ind. jan. 1962, 54.

10.- SMIDT J.- Bulletin Ass. Franç. Techn. Pétrole 1963, 467.

11.- AGUILO A.- Adv. Organometal. Chem., 5 , (1967), 321.

12.- STERN E.W.- Catalysis Rewiews 1 (1) 73 (1967)

13.- MOISEEV I.I.-
a)- Preprints A.C.S., Minneapolis Meeting, April 13-18 1969, B 49-71.
b)- π-Kompleksy v zhidkofaznom okislenii olefinov , (complexes π dans l'oxydation des oléfines en phase liquide) Moskva, "Nauka" 1970.

14.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.-, SYRKIN Ya. K.- Dokl. Akad. Nauk , SSSR V. 130, 1960, 820.

15.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.-, SYRKIN Ya. K.- Dokl. Akad. Nauk, SSSR, V. 133, n° 2, 1960, 377.

16.- VARGAFTIK M.N.-, MOISEEV I.I.-, SYRKIN Ya. K.- Dokl. Akad. Nauk, SSSR, V. 139, n° 6, 1961, 1396.

17.- VARGAFTIK M.N.-, MOISEEV I.I.-, SYRKIN Ya. K.- Dokl. Akad. Nauk , SSSR, V 147, n° 2, 1962, 399.

18.- VARGAFTIK M.N.-, MOISEEV I.I.-, SYRKIN Ya. K.- IZV. Akad. Nauk, Otd. Khim. Nauk, n° 6, 1963 1147.

19.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.-, SIRKIN Ya. K.- IZV. Akad. Nauk, Otd. Khim. Nauk, n° 6, 1963, 1144.

20.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.-, SYRKIN Ya.K.- Dokl. Akad. Nauk, SSSR, V. 152, n° 1, 1963, 147.

21.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.-, SYRKIN Ya.k.- Dokl. Akad. Nauk, SSSR, V. 153 n° 1, 1963, 140.

22.- PESTRIKOV S.V.-, MOISEEV I.I.-IZV. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim., 1965, n° 2, 349.

23.- PESTRIKOV S.V.-, MOISEEV I.I.- ZURN. NEORG. KHIM. V. 10, Sept. 1965, 2203.

24.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.- Dokl. Akad. Nauk, SSSR, V. 166, n° 2, 1966, 370.

25.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.-, PESTRIKOV S.V.- Dokl. Akad. Nauk. SSSR, V. 171, n° 6, 1966, 1365.

26.- LEVANDA O.G.-, MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK M.N.- IZV. Akad. Nauk, Ser. Khim. 1968, n° 10, 2368.

27.- MOISEEV I.I.-, VARGAFTIK N.N.-IZV. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1965, n° 4, 759.

28.- PESTRIKOV S.V.-, MOISEEV I.I.-, TSVILIKHOVSKAYA B.A.- Russian. Journ. of Inorg. Chem. V. 11, n° 7, 1966, 931.

29.- PESTRIKOV S.V.-, MOISEEV I.I.-, SVERZH L.M.- Russian Journ. of Inorg. Chem. V. 11, n° 9, 1966, 1113.

30.- JIRA R.-, SEDLMEIER J.-, SMIDT J.- Ann. der. Chem. Bd 693; 1966, 99.

31.- HAFNER W.-, JIRA R.-, SEDLMEIER J.-, SMIDT J.- Chem. Ber 95, n° 7, 1962, 1575.

32.- HENRY P.M.- J.A.C.S., V. 86, 1964, 3246.

33.- HENRY P.M.- J.A.C.S., V. 88, n° 8, 1966, 1595.

34.- BELOV A.P.-, MOISEEV I.I.-, UVAROVA N.G.-IZV. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim, 1965, n° 12, p. 2224.

35.- BELOV A.P.-, MOISEEV I.I.-, UVAROVA N.G.-IZV. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim, 1966, n° 9 p. 1642.

36.- NINOMIYA R.-, SATO M.-, SHIBA T.- Bull. of the Jap. Petr. Inst., V. 7, 1965, 31.

37.- MOISEEV I.I.-, BELOV A.P.-, SYRKIN Ya.K.- IZV. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim., n° 8, 1963, 1527.

38.- BELOV A.P.-, PEK G. In.- MOISEEV I.I.- IZV. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim, n° 12, 1965, 2204.

39.- BELOV A.P.-, MOISEEV I.I.- IZV. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim., n° 1, 1966, 139.

40.- CLARK D.-, HAYDEN P.-, SMITH R.D.- Disc. Farad. Soc. n° 46, 1968, 98.

41.- CLARK D.-, HAYDEN P.- Preprints ACS, Vol. 11, n° 4, sept. 1966, D 5-9.

42.- STERN E.W.-, SPECTOR M.L.- Proc. Chem. Soc., 1961, 370.

43.- MATVEEV K.I.-, OSIPOV A.M.-, et col., Kinetics and Catalysis 3, 1962, 573.

44.- MATVEEV K.I.-, BUKHTOYAROV, I.F.-, SHUL'TS M.N.- EMEL'YANOVA O.A.- Kinetics and Catalysis 5, 1964, 572.

45.- NICOLESCU I.V.- ANTOANETA SUCEVEANU.-, CRISTINA FORDEA.- Revue roumaine de chimie 10, (1965), 605.

46.- HENRY P.M.- J. of Org. Chem., V. 32, 1967, 2575.

47.- DOZONO T.-, SHIBA T.- Bull. of the Jap. Petr. Inst., V. 5, 1963, 8.

48.- TERAMOTO K.-, OGASKIKUCHI T.-, ITO M.- Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 21, 1963, 298,- Chem. Abstr. 59, 7339 g , 1963.

49.- BRONSTED J.N.- Trans Farad Soc. 23, 1927, 429.

50.- LEDEN I.- Z. Phys. Chem. A 188, 1941, 160.

51.- WEED E.D.- Dissertation, Ohio State Univ., Colombus, OHIO Order No 64 - 9 598. Dissertation Abst. 25, 1964, 795.

52.- CHERNYAEV.-, HEL'MAN.- Comp.rend. Acad. Sci., U.R.S.S. 1936, 4, 181.

53.- LEDEN I.-, CHATT J.- J. of Chem. Soc., 1955, 2936.

54.- JOY J.R.-, ORCHIN M.- Zeit für Anorg. und Allg. Chem., Bd 305, 1960, 236.

55.- CHATT J.-, VALLARINO L.M.-, VENANZI L.M.- J. of Chem. Soc., 1957, 2496.

56.- CHATT J.-, VALLARINO L.M.-, VENANZI L.M.- J. of Chem. Soc., 1957, 3413.

57.- Kogyo Kagaku Zasshi.- J. of the Chem. Soc. of Japan,Ind. and Chem. Section, Nov. 1966 V. 69 , n° 11, 2137.

58.- CLEM R.G.-, HUFFMAN E.H.- Anal. Chem., 1965, V. 37, n° 1, 86.

59.- VOGEL A.I.- Practical Organic Chemistry 3rd éd. Longmans 1962, p. 167.

60.- HOLLAND W.J.-, GERARD J.- Anal. Chem. Juin 1966, V. 38, n° 7, 919.

61.- VIGNES J.- Etude et mise en oeuvre d'algorithmes de recherche d'un extremum d'une fonction de plusieurs variables. Thèse Paris, 1969.

Vu et Approuvé

PARIS, le 3 juillet 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI